

Symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur dans le ruthénate de strontium

par

Sékou-Oumar Kaba

Mémoire présenté au département de physique
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 8 janvier 2019

Le 8 janvier 2019

le jury a accepté le mémoire de Monsieur Sékou-Oumar Kaba dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur David Sénéchal
Directeur de recherche
Département de physique

Professeure Eva Dupont-Ferrier
Membre interne
Département de physique

Professeur André-Marie Tremblay
Président rapporteur
Département de physique

À mes parents et amis

Sommaire

Plus de vingt ans après sa découverte, le ruthénate de strontium (Sr_2RuO_4) est toujours un des matériaux mobilisant le plus d'attention en physique de la matière condensée. La question fondamentale est de savoir quelle est la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur, ou autrement dit de quelle façon les électrons s'apparient pour donner naissance à la supraconductivité. Ce problème constitue une mise à l'épreuve inédite des théories de la supraconductivité, surtout étant donnée la grande quantité de données expérimentales sur le matériau.

Dans ce mémoire, on présente une étude théorique de la supraconductivité du Sr_2RuO_4 basée sur un modèle à trois bandes. On introduit d'abord de façon pédagogique ce modèle ainsi que les méthodes d'amas quantiques utilisées pour le traiter, la théorie des perturbations sur amas (CPT) et l'approximation de l'amas variationnel (VCA).

Une contribution originale de ce travail est la classification rigoureuse de tous les types de paramètres d'ordre supraconducteurs pouvant se manifester dans un modèle à trois bandes. Cela inclut des appariements entre des électrons situés sur différentes orbitales. On montre qu'ils ont une physique bien différente de la supraconductivité habituelle des modèles à une seule orbitale.

Les résultats de la VCA indiquent que ces appariements interorbitaux sont favorisés dans un certain régime de paramètres. D'autres solutions présentes dans la littérature, telles que les types d et p , sont aussi obtenues, mais de manière moins favorable.

Remerciements

On n’accomplit jamais rien seul, et c’est vrai particulièrement en recherche scientifique. Il me faut donc d’abord remercier mon directeur de recherche David Sénéchal, qui a participé du plus près à la réalisation de ce travail. Son savoir, sa disponibilité et sa confiance m’ont été indispensables pour mener à bien ce projet. Tous mes remerciements vont aussi aux membres de mon comité de suivi, Eva Dupont-Ferrier et André-Marie Tremblay.

Je remercie également les membres du groupe de David Sénéchal et d’André-Marie Tremblay qui m’ont permis de progresser énormément. Je lance un merci tout particulier à Jonathan Clepkens, qui lors de son stage a permis à ce projet de passer à une vitesse supérieure. Merci de même à Olivier Gingras pour les discussions et éclaircissements enrichissants.

J’exprime aussi ma gratitude à l’égard du personnel du département de physique de l’Université de Sherbrooke et de l’Institut Quantique. Ils offrent un environnement qui est non seulement stimulant pour la recherche et la vie scientifique, mais aussi humain et accueillant.

Merci à tous mes amis pour les moments incroyables passés ensemble : ceux qui m’ont accompagné à Sherbrooke, ceux que j’ai eu la chance de rencontrer là-bas et ceux de partout ailleurs.

Finalement, merci à toute ma famille, à mes frères et soeurs, à mon père et à ma mère pour leur soutien indéfectible. Vous avez toujours été présents pour m’épauler, m’entourer et m’encourager. Soyez donc fiers de ce travail, c’est aussi le vôtre.

Table des matières

Sommaire	iii
Remerciements	iv
Table des matières	vi
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	ix
1 Contexte et objectifs	1
1.1 Supraconductivité : Histoire et phénoménologie	1
1.2 Le ruthénate de strontium	3
1.3 Identification théorique du paramètre d'ordre	6
2 Modèle pour le Sr_2RuO_4	8
2.1 Termes à un corps	9
2.2 Interactions	18
2.3 Hamiltonien du modèle	24
3 Paramètre d'ordre supraconducteur	28
3.1 Brisure de symétrie spontanée	28
3.2 Supraconductivité	30
3.3 Symétries additionnelles	32
3.4 Paramètre d'ordre dans les systèmes t_{2g}	38
4 Méthodes de calcul	44
4.1 Formalisme des fonctions de Green	45
4.2 Méthodes de calcul sur amas	50
4.3 Implémentation pratique	56

5 Résultats	59
5.1 Phase normale	59
5.2 Supraconductivité	62
5.3 Retour sur la méthode	66
Conclusion	68
A Procédure de repliement	70
B Représentations irréductibles du paramètre d'ordre	73
B.1 Représentations singulet sans couplage spin-orbite	74
B.2 Représentations triplet sans couplage spin-orbite	76
B.3 Représentations singulet avec couplage spin-orbite	77
B.4 Représentations triplet avec couplage spin-orbite	78
C Noeuds du gap supraconducteur	80
C.1 Phase normale	80
C.2 Représentations singulet	81
C.3 Représentations triplet	87
Bibliographie	92

Liste des tableaux

2.1	Valeurs des paramètres à liaison fortes de la littérature	17
2.2	Paramètres du modèle à liaisons fortes	17
2.3	Valeurs des paramètres d'interactions dans la littérature	20
2.4	Paramètres d'interaction du modèle	23
2.5	Transformations du groupe $(Z_2 \times Z_2)_O$	26
2.6	Générateurs des transformations du groupe $D_{4h;O,E}$	27
4.1	Dimension de l'espace de Hilbert en fonction de la taille du système	44
5.1	Ordres supraconducteurs en VCA à $U = 4$	63
5.2	Ordres supraconducteurs en VCA à $U = 6$	64

Table des figures

1.1	Monocristal de Sr_2RuO_4	3
1.2	Structure cristalline du Sr_2RuO_4	4
1.3	Résultats expérimentaux importants	5
2.1	Structure de bandes du Sr_2RuO_4	11
2.2	Comparaison de l'expérience et de la surface de Fermi théorique	12
2.3	Maille élémentaire de Sr_2RuO_4	13
2.4	Niveaux d'énergie atomiques du Sr_2RuO_4	13
2.5	Répartition des électrons dans les niveaux atomiques	13
2.6	Effet du champ cristallin	14
3.1	Dépendance du paramètre d'ordre dans l'espace réciproque pour diverses représentations singulet	43
3.2	Dépendance du paramètre d'ordre dans l'espace réciproque pour une représentation triplet	43
4.1	Système original et système de référence	50
4.2	Construction de la VCA	55
4.3	Amas pour la VCA	57
5.1	Poids spectral du modèle à $U = 0$	60
5.2	Poids spectral du modèle à $U = 4$	61
5.3	Poids spectral du modèle à $U = 6$	62
5.4	Fonctionnelle de Potthoff pour le paramètre d'ordre \hat{c}_z	67
C.1	Surface de Fermi du modèle	80
C.2	Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation singulet A_{1g}	81
C.3	Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation singulet B_{1g}	82

C.4	Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation singulet B_{2g}	83
C.5	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation singulet E_u $(1, 0)$	83
C.6	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation singulet E_u $(1, 1)$	84
C.7	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation singulet E_u $(1, i)$	84
C.8	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation singulet E_g $(1, 0)$	85
C.9	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation singulet E_g $(1, 1)$	85
C.10	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation singulet E_g $(1, i)$	86
C.11	Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation triplet E_u $(1, 0)$	87
C.12	Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation triplet E_u $(1, 1)$	88
C.13	Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation triplet E_u $(1, i)$	89
C.14	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation triplet A_{1g}	90
C.15	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation triplet B_{1g}	90
C.16	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation triplet E_g $(1, 0)$	91
C.17	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation triplet E_g $(1, 1)$	91
C.18	Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre de la représentation triplet E_g $(1, i)$	92

Contexte et objectifs

1.1 Supraconductivité : Histoire et phénoménologie

La supraconductivité est un phénomène récent dans l'histoire de la physique. En fait, on peut raisonnablement dire qu'elle n'existait pas avant 1911. C'est tout simplement parce que, pour tous les matériaux étudiés jusqu'à présent, la supraconductivité se manifeste à des températures beaucoup plus basses que celles qu'on trouve naturellement sur la planète. C'est avec l'avènement de techniques de réfrigération avancées au début du XXe siècle que les températures nécessaires à l'apparition de la supraconductivité ont commencé à être accessibles en laboratoire. Plus précisément, c'est Heike Kamerlingh Onnes qui le premier refroidit du mercure à 4.2 K, température qu'il avait récemment réussi à obtenir en utilisant de l'hélium liquide. Il observe alors l'effet qui donnera à la supraconductivité son nom : l'échantillon avait perdu toute résistance électrique et était littéralement devenu un *super*-conducteur.

L'absence de résistance électrique n'est cependant qu'un aspect de la supraconductivité. La propriété qui est le plus souvent utilisée pour identifier la supraconductivité est l'effet Meissner. Il se caractérise par l'expulsion du champ magnétique par le matériau supraconducteur et est donc synonyme de diamagnétisme parfait. La découverte de cet effet allait permettre d'élaborer des descriptions correctes, mais limitées de l'état supraconducteur.

Le tournant eut lieu au début des années 50, avec Lev Landau et Vitaly Ginzburg (GL) qui formulèrent une première théorie véritablement satisfaisante de la supraconductivité. Leur approche a été de considérer la supraconductivité comme une phase de la matière à part entière ayant la caractéristique d'être plus ordonnée que ce qu'on appelle par opposition (et de façon peu inspirée) la *phase normale* du matériau. Lorsque la température devient

suffisamment basse, il devient énergiquement favorable pour le matériau de basculer dans la phase supraconductrice, de façon similaire à la transition entre un liquide et un solide. La mesure quantitative du degré auquel le système se trouve dans la phase supraconductrice est donnée dans leur théorie par le *paramètre d'ordre*. Ginzburg et Landau ont ensuite pu établir par des considérations de symétrie que le paramètre d'ordre se couple avec le champ électromagnétique de façon propre à causer l'effet Meissner. De plus, la nature macroscopique du paramètre d'ordre fait qu'il est insensible aux facteurs de dissipation microscopiques, ce qui explique que le courant circule sans résistance. Une description plus complète de ces notions sera donnée au chapitre 3.

La théorie de GL a été une percée fondamentale dans la compréhension de la supraconductivité. Un des tests l'ayant mis à l'épreuve a été de déterminer correctement la longueur de pénétration du champ magnétique dans les supraconducteurs, et du même coup la division de ces matériaux en deux catégories principales. Dans les supraconducteurs dits de type I, le champ magnétique pénètre faiblement à la surface du matériau. Cependant, si le champ atteint une valeur critique H_c l'état supraconducteur est brusquement détruit. Cela s'explique par le fait que la formation d'une interface où pénètre le champ magnétique est énergiquement défavorable. À la valeur de champ H_c , le coût de l'interface excède le bénéfice en énergie apporté par l'état supraconducteur. Les supraconducteurs de type II ont un comportement similaire jusqu'à une valeur de champ H_{c1} . Alors, la supraconductivité n'est pas détruite, mais le champ magnétique pénètre dans le matériau à travers ce que l'on appelle des vortex. Ainsi, contrairement à ce qui se passe dans le type I, la formation d'interfaces est favorable dans le type II. Ces matériaux peuvent supporter des valeurs de champ magnétique allant jusqu'à une valeur H_{c2} , qui est en général beaucoup plus grande que H_c .

Ginzburg et Landau ont cependant laissé ouverte la question fondamentale de savoir *de quelle façon* l'état supraconducteur serait plus ordonné que l'état normal. C'est John Bardeen, Leon Cooper et John Robert Schrieffer (BCS) qui ont proposé en 1957 une théorie microscopique qui répond à ce problème. Ils ont montré que l'état supraconducteur peut être décrit en termes d'un appariement d'électrons de spin opposés, des paires de singulets. Un des apports de la théorie de BCS a été de montrer que les phonons jouent un rôle important dans la supraconductivité. L'interaction entre les électrons et les phonons peut en fait être réduite à une interaction effective attractive entre électrons. Cette attraction retardée peut être suffisamment forte pour contrebalancer la répulsion coulombienne et générer ces paires, dites « de Cooper ». Le lien entre les paires de Cooper et le paramètre d'ordre supraconducteur de GL a été montré par la suite par Gor'kov. On donnera également plus de détails sur les aspects microscopiques du paramètre d'ordre au chapitre 3. On verra entre autres que

l'appariement peut se faire selon différentes symétries. La partie spinorielle du paramètre d'ordre peut en général être soit singulet, soit triplet. À cause du principe de Pauli, un appariement singulet implique une symétrie spatiale paire (type s , type d , etc.), tandis que le triplet implique une symétrie spatiale impaire (type p , type f , etc.).

La combinaison de la théorie de GL et de BCS a permis d'expliquer précisément le comportement de tous les supraconducteurs découverts précédemment et dans les années qui ont suivi. À un tel point, que les recherches sur la supraconductivité semblaient ne plus avoir d'avenir. Cependant, dans les années 80, le domaine s'est trouvé revitalisé par la découverte de nouveaux supraconducteurs, parmi lesquels on compte les cuprates, les supraconducteurs basés sur le fer et les organiques. Même si ces matériaux ont une phénoménologie similaire à celle des supraconducteurs dits conventionnels, il semble qu'il ne soit pas du tout possible de les décrire d'un point de vue microscopique par la théorie de BCS. À ce jour, la supraconductivité dans ces matériaux fait encore l'objet de recherches actives. C'est entre autres parce qu'une meilleure compréhension de ces matériaux ouvrirait la porte à des applications révolutionnaires. On pense par exemple aux cuprates, qui manifestent des températures critiques beaucoup plus hautes que la plupart des autres supraconducteurs. Plusieurs pensent que ceux-ci représentent le meilleur espoir d'atteindre le but ultime du domaine, la supraconductivité à température ambiante.

1.2 Le ruthénate de strontium

On va s'intéresser dans ce qui suit à un matériau qui n'entre pas dans la catégorie des cuprates quoiqu'il leur est semblable sur certains aspects. Le ruthénate de strontium, découvert en 1994 dans le groupe de Yoshiteru Maeno [1], est peut-être le supraconducteur le plus énigmatique à ce jour.

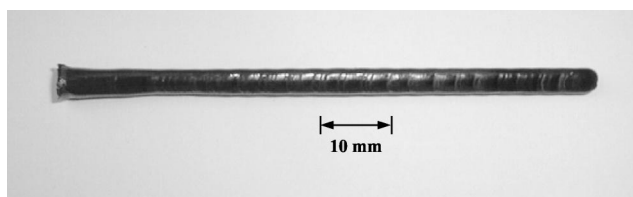


Figure 1.1 Un monocristal de Sr_2RuO_4 [2].

De formule chimique Sr_2RuO_4 , ce composé a une structure cristalline de type perovskite en couche similaire à celle des cuprates (figure 1.2). Il faut savoir que cette structure est fortement anisotrope. Le comportement des électrons est complètement différent suivant

qu'ils se déplacent dans les plans de Ru – O₂ (axes $a - b$) ou perpendiculairement à ceux-ci (axe c). C'est un supraconducteur de type II avec une température critique de seulement 1,5 K pour les meilleurs échantillons [2]. Mais il se trouve que ce matériau présente un avantage important d'un point de vue expérimental : il est facile de produire de façon fiable des échantillons de grande pureté. On sait aussi que lorsque des impuretés non magnétiques sont ajoutées au matériau, la température critique diminue jusqu'à éventuelle destruction de la supraconductivité. C'est un indice de supraconductivité non conventionnelle, puisque la supraconductivité de type s n'est pas supprimée par les impuretés non magnétiques.

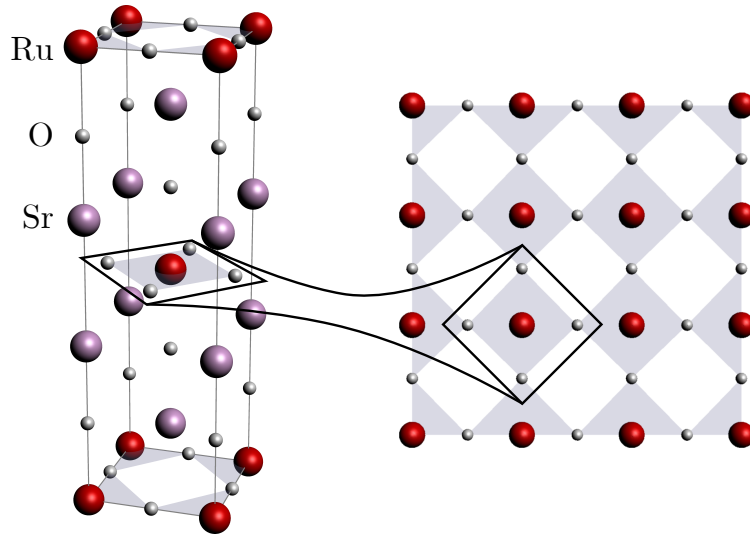
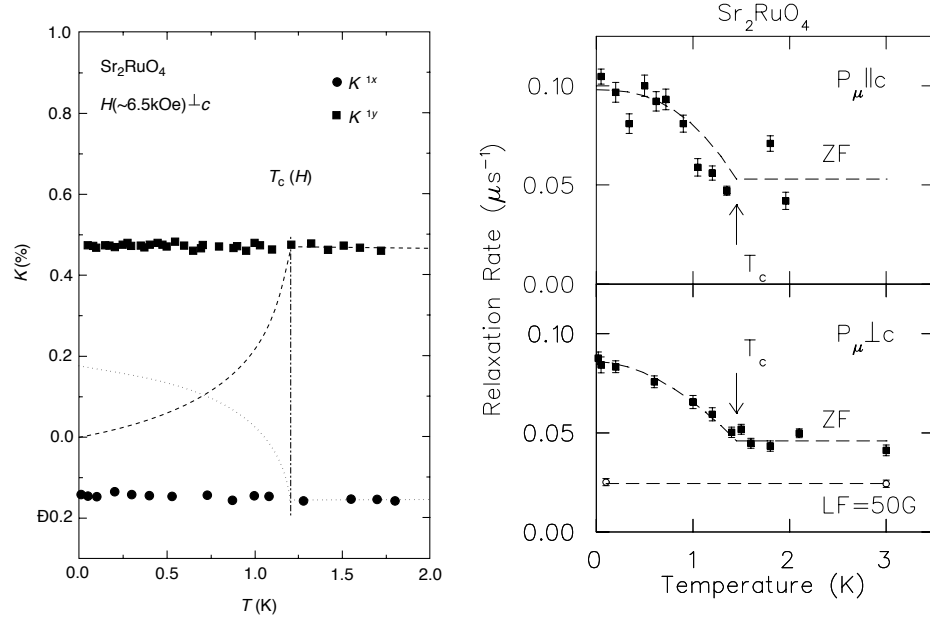


Figure 1.2 Structure cristalline commune au ruthénate de strontium et aux cuprates [2]

Plusieurs expériences clés ont permis de déduire que la supraconductivité dans le ruthénate de strontium était non seulement non-conventionnelle, mais peut-être aussi d'un type jamais observé auparavant. Les premiers indices sont venus des expériences de susceptibilité de spin. Cette mesure est difficile à réaliser dans la phase supraconductrice à cause de l'effet Meissner qui implique une susceptibilité globale dominée par le diamagnétisme. Une façon de contourner ce problème est de mesurer le *déplacement de Knight* qui est un effet local causé par le couplage entre les spins des électrons de conduction et les spins nucléaires. Une autre façon est de bombarder un échantillon de neutrons polarisés, qui peuvent interagir directement avec les spins électroniques. Ces deux types d'expériences ont montré que la susceptibilité ne change pas lorsque la température est diminuée sous T_c (figure 1.3a) [3, 4]. C'est un résultat surprenant, puisqu'il semble indiquer un appariement triplet des paires de Cooper. En effet, l'appariement singulet produit des paires de spin total nul et supprime donc la susceptibilité magnétique à mesure qu'on entre dans la phase supraconductrice.



(a) Le déplacement de Knight est indépendant de la température alors que pour un supraconducteur singulet similaire aux cuprates, le comportement est celui décrit par les lignes pointillées [3]. (b) Preuve de la BSIT. Le taux de relaxation des muons augmente à une température qui coïncide avec T_c , même pour des échantillons avec une T_c réduite [5].

Figure 1.3 Résultats expérimentaux importants dans le ruthénate de strontium

Par la suite, des expériences de résonance de spin muoniques (μ SR) ont semblé indiquer qu'il y a brisure de la symétrie sous inversion du temps (BSIT) dans le matériau (figure 1.3b). Cette mesure est sensible à la présence de champs magnétiques internes dans un échantillon. De tels champs magnétiques sont détectés dans le ruthénate de strontium, et surtout avec une intensité plus grande à mesure que la température diminue sous T_c . Des expériences d'effet Kerr polaire appuient aussi le scénario d'un état supraconducteur brisant la symétrie sous inversion du temps [6]. L'hypothèse la plus supportée est donc celle d'une supraconductivité de type p chirale, la façon la plus simple de concilier l'appariement triplet et la BSIT. Plus de détails seront donnés sur ce paramètre d'ordre au chapitre 2.

Les choses se compliquent cependant lorsqu'on considère les résultats d'autres expériences. Premièrement, un *Knight shift* non nul est détecté dans la phase supraconductrice même lorsque le champ magnétique est orienté selon l'axe c . Cela ne devrait pas se produire dans l'état p chirale puisque le spin selon l'axe z a une valeur moyenne nulle. Deuxièmement, un paramètre d'ordre de type p chirale impliquerait la présence de courants spontanés à la surface du matériau et aux murs de domaines. De tels courants n'ont pourtant jamais été

observés. Troisièmement, d'après entre autres des résultats récents du groupe de Taillefer [7], les noeuds du gap supraconducteur sont plus compatibles avec un paramètre d'ordre de type d que de type p . Le scénario d'une supraconductivité de type p chirale est donc loin de faire l'unanimité.

L'annonce d'une éventuelle supraconductivité de type p dans le ruthénate de strontium a tout de même été suivie avec attention. C'est principalement parce que c'est peut-être le premier supraconducteur qui manifesterait ce qu'on appelle un ordre topologique. Sans rentrer dans les détails de ce sujet, on peut dire que les systèmes topologiquement non-triviaux se caractérisent entre autres par des modes de surface non-gapés. Dans un supraconducteur topologique, ces modes de surface non-gapés sont ce qu'on appelle des fermions de Majorana, par correspondance avec ces particules qui sont leurs propres antiparticules. On s'attend à ce que les modes de Majorana soient localisés dans les vortex d'un supraconducteur de type p chiral [8]. De tels vortex manifesteraient des propriétés d'échange non abéliennes qui pourraient en faire, selon le schéma proposé par Kitaev, l'élément de base d'un ordinateur quantique résistant aux erreurs [9, 10]. La confirmation que le ruthénate de strontium est un supraconducteur de type p et une meilleure compréhension théorique du matériau ouvrirait donc la voie à des applications bien réelles.

1.3 Identification théorique du paramètre d'ordre

Il est vite apparu que le ruthénate de strontium serait difficile à décrire par des modèles simples [11]. D'abord parce que dans ce matériau, il n'y a pas qu'une bande près du niveau de Fermi comme dans les cuprates, mais trois. Dans la littérature, on réfère généralement à ces dernières comme les bandes α , β et γ . La supraconductivité pourrait provenir d'un appariement des électrons dans n'importe quelle combinaison des trois bandes, ce qui complique le portrait. Au départ, beaucoup de modèles ont été proposés avec la supposition que seule la bande γ joue un rôle important [12–16]. Par la suite, des modèles dans lesquels la supraconductivité provient principalement des bandes α et β ont été proposés [17, 18]. Il semble donc qu'il faut considérer les trois bandes pour capturer la physique du matériau complètement.

Il apparaît aussi que, dans ce composé, les interactions ne peuvent pas être simplement négligées ou traitées comme faibles. Les mesures effectuées sur le ruthénate de strontium montrent que ce matériau dévie fortement du comportement prédit par la théorie des bandes seule [19, 20]. C'est en fait un exemple typique de système d'électrons fortement corrélés.

Puisqu'un système d'électrons interagissants est trop complexe pour pouvoir être résolu de façon exacte, il nécessite l'utilisation d'autres schémas d'approximation.

Finalement, et comme si ce n'était pas assez, il faut selon plusieurs auteurs [21,22] tenir compte du couplage spin-orbite dans le ruthénate de strontium. Le couplage spin-orbite trouve son origine dans l'interaction magnétique entre le spin des électrons et leur moment angulaire orbital. Lorsqu'il est non-négligeable, il n'est plus correct de considérer le spin et le moment angulaire orbital comme des nombres quantiques bien définis. Alors, même les concepts d'appariement singulet et triplet deviennent flous et n'importe quelle combinaison des deux devient possible. Le couplage spin-orbite fait donc ce point de vue éclater la catégorisation habituelle des supraconducteurs.

L'objectif de ce projet est d'utiliser des méthodes de la physique des électrons fortement corrélés pour déterminer quelle est la symétrie du paramètre d'ordre la plus probable dans le ruthénate de strontium. Il faudra pour cela intégrer au mieux les aspects mentionnés plus haut dans la conception d'un modèle réaliste, mais soluble pour le ruthénate de strontium. Au chapitre 2, un tel modèle sera présenté, après avoir introduit les notions théoriques pour qu'un lecteur familier avec la mécanique quantique et la physique du solide puisse le comprendre. Le modèle sera justifié en se basant autant que possible sur les résultats expérimentaux disponibles sur le matériau. Au chapitre 3, on discutera plus en profondeur de la supraconductivité et des différentes possibilités pour le paramètre d'ordre dans le ruthénate de strontium. Au chapitre 4, les méthodes utilisées pour décrire le modèle seront exposées : la théorie des perturbations sur amas ou *cluster perturbation theory* (CPT) pour la phase normale et la méthode variationnelle sur amas ou VCA (*variational cluster approximation*) pour la phase supraconductrice. Ces méthodes s'appuient sur des principes de physique à N-corps qui seront brièvement expliqués. Finalement, au chapitre 5, les résultats principaux du projet seront présentés et discutés.

Chapitre 2

Modèle pour le Sr_2RuO_4

Un solide est fondamentalement un système dans lequel un nombre astronomique d'atomes et d'électrons sont en interaction. Il est aussi clair que la dynamique des particules qui le composent doit être décrite dans le cadre de la mécanique quantique. « L'hamiltonien du tout » d'un matériau comme le ruthénate de strontium a donc en principe avoir la forme

$$\hat{H} = \hat{K}_{\text{el}} + \hat{K}_{\text{ion}} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{el-ion}} + \hat{V}_{\text{ion-ion}}, \quad (2.1)$$

où \hat{K} est une énergie cinétique et \hat{V} une interaction entre particules.

Cependant, en plus d'être insoluble en pratique, cet hamiltonien est inutilement complexe pour comprendre la supraconductivité puisqu'il inclut des degrés de liberté qui ne participent d'aucune façon au phénomène. Il serait par conséquent souhaitable d'utiliser un modèle effectif qui capture seulement les aspects essentiels à la supraconductivité.

La première approximation à introduire, appelée approximation adiabatique, permet de découpler les électrons des ions. Pour se faire, on suppose que les ions sont vus comme statiques par les électrons. Cette simplification est justifiée par le fait que les noyaux ont une masse des milliers de fois plus grandes que celle des électrons et donc que leur mouvement se fait sur une échelle de temps beaucoup plus lente. Ainsi, il est possible de ne garder que les degrés de liberté électroniques. Par cette approximation, on exclut aussi l'interaction entre les électrons et les phonons qui constitue le mécanisme de la supraconductivité conventionnelle. Cela ne pose pas de problème pour le ruthénate de strontium puisqu'il semble qu'une des seules certitudes sur ce matériau est que c'est un supraconducteur non conventionnel. L'hamiltonien se réduit donc à

$$\hat{H} = \hat{K}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-ion}}^0 + \hat{V}_{\text{el-el}}. \quad (2.2)$$

La seconde approximation fondamentale vient du fait qu'on sait depuis la théorie de BCS que la supraconductivité fait principalement intervenir les électrons situés près du niveau de Fermi [23]. Donc, on peut élaborer un modèle tenant compte de ces électrons uniquement. Il faut cependant tout de même considérer que les électrons des couches inférieures ont un effet indirect important, celui d'écranter l'interaction de Coulomb. L'interaction prend donc une forme différente

$$\hat{H} = \hat{K}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-ion}}^0 + \hat{V}'_{\text{el-el}}. \quad (2.3)$$

Dans ce chapitre, on verra comment obtenir un modèle approprié pour décrire le Sr_2RuO_4 à partir d'un hamiltonien de cette forme. On formulera cet hamiltonien dans le langage de la seconde quantification, présenté entres autres dans [24–26]. On supposera aussi qu'on prend la limite d'un système infini.

2.1 Termes à un corps

2.1.1 Structure de bande

On considère d'abord la contribution des deux premiers termes de (2.3), qu'on regroupe comme

$$\hat{H}_0 = \hat{K}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-ion}}^0. \quad (2.4)$$

Ce sont des opérateurs à un corps qui décrivent des électrons indépendants dans un potentiel ionique. Leur traitement peut se faire de façon aisée. En effet, puisque l'ajout d'un électron n'a pas d'autre effet sur les autres électrons que d'occuper un état qui leur sera inaccessible, le problème est celui de trouver les niveaux d'énergie d'un seul électron. La solution permet d'obtenir ce que l'on appelle la structure de bandes du matériau. Même si cette structure peut être ébranlée par la présence du terme d'interactions $\hat{V}'_{\text{el-el}}$, elle constitue tout de même un bon point de départ pour l'analyse des propriétés électroniques.

Une façon d'obtenir la structure de bandes est de constater que grâce à l'approximation adiabatique, le seul effet des ions du solide est de générer un potentiel $V(\mathbf{x})$ dans lequel baignent les électrons. L'hamiltonien décrivant la dynamique des électrons plongés dans ce

potentiel est

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{q},\sigma} \frac{\mathbf{q}^2}{2m} c_{\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{q},\sigma} + \sum_{\mathbf{x},\sigma} V(\mathbf{x}) c_{\mathbf{x},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{x},\sigma}. \quad (2.5)$$

Puisque les ions sont arrangés en un réseau périodique, le potentiel doit avoir cette même propriété. Cela permet de réexprimer l'hamiltonien comme

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}{2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{G},\sigma} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}',\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{G},\sigma} \right] \right), \quad (2.6)$$

où \mathbf{k} est un vecteur dans la première zone de Brillouin, \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque et $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ est la transformée de Fourier du potentiel. Son caractère périodique implique qu'elle dépend seulement des vecteurs du réseau réciproque. On peut remarquer que pour chaque valeur de \mathbf{k} , l'hamiltonien inclut des opérateurs différents. Autrement dit, l'hamiltonien est bloc diagonal par rapport \mathbf{k} , ce qui fait de \mathbf{k} un bon nombre quantique. Il est ensuite possible de diagonaliser chaque bloc complètement pour obtenir

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},n,\sigma} \epsilon_n(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},n,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},n,\sigma}, \quad (2.7)$$

où n identifie les solutions de (2.6) pour chaque valeur de \mathbf{k} . Cette variable est appelée indice de bande, puisque les énergies d'un électron prennent la forme de bandes d'énergie dans la première zone de Brillouin, d'où le nom de structure de bande.

On trouve les états propres de l'hamiltonien simplement en remplissant les états de la structure de bande, chaque électron donnant une contribution $\epsilon_n(\mathbf{k})$. L'état fondamental (2.7) est de forme

$$|\Omega_0\rangle = \prod_{\sigma, \epsilon_n(\mathbf{k}) < 0} c_{\mathbf{k},n,\sigma}^\dagger |0\rangle. \quad (2.8)$$

Tous les états d'énergie négative sont occupés, jusqu'au dernier, le niveau de Fermi. Il y a autant de niveaux d'énergie négative qu'il y a d'électrons présents dans le matériau à stoechiométrie.

Dans le ruthénate de strontium, les premiers calculs de structure de bandes ont été effectués peu après la découverte du matériau [27, 28]. Ces calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), à l'aide de l'approximation de la densité locale (LDA). Cette méthode permet d'obtenir une bonne approximation de la structure de bandes à partir de données expérimentales sur la structure cristalline du matériau.

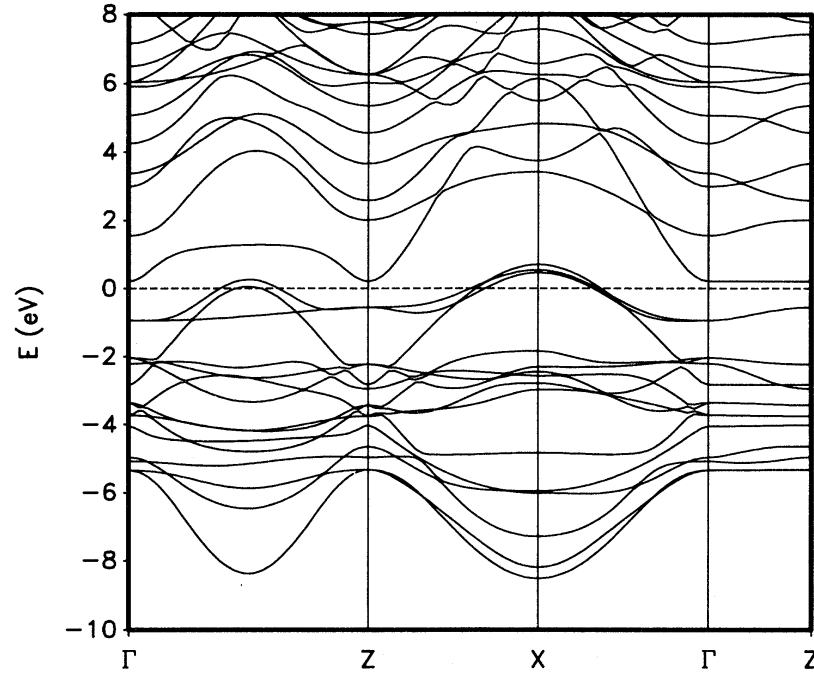


Figure 2.1 Structure de bandes du Sr_2RuO_4 obtenue par LDA [27]. La ligne pointillée indique le niveau de Fermi.

La figure 2.1 montre le résultat de ces calculs, soit les niveaux d'énergie en fonction de \mathbf{k} . Puisque la première zone de Brillouin est tridimensionnelle, un certain parcours passant par des points de haute symétrie est choisi en abscisse. La première information apparente est le fait que le niveau de Fermi traverse des bandes non remplies complètement. La structure de bande prédit donc que le matériau est conducteur, ce qui est vérifié expérimentalement. Contrairement aux cuprates, le ruthénate de strontium n'est donc pas un isolant de Mott, c'est-à-dire que l'ajout des interactions ne le rend pas isolant.

La surface de Fermi donne aussi des indications sur la structure électronique du Sr_2RuO_4 . Elle donne la position dans l'espace réciproque des états situés au niveau de Fermi. La surface de Fermi obtenue par les calculs de LDA (la figure 2.2a montre une coupe dans le plan k_x - k_y) est fortement cylindrique. Cela montre qu'on a affaire à un matériau bidimensionnel près du niveau de Fermi, puisque la structure bande a peu de dépendance en k_z . De plus, la surface de Fermi a l'avantage de pouvoir être sondée de façon expérimentale. Une méthode consiste à utiliser l'effet de Haas-van Halphen. Une autre méthode est la spectroscopie photoélectrique résolue en angle (ARPES). Ces deux méthodes ont donné dans le ruthénate de strontium des résultats similaires [29], on peut donc avoir confiance en la surface de Fermi présentée à la figure 2.2b.

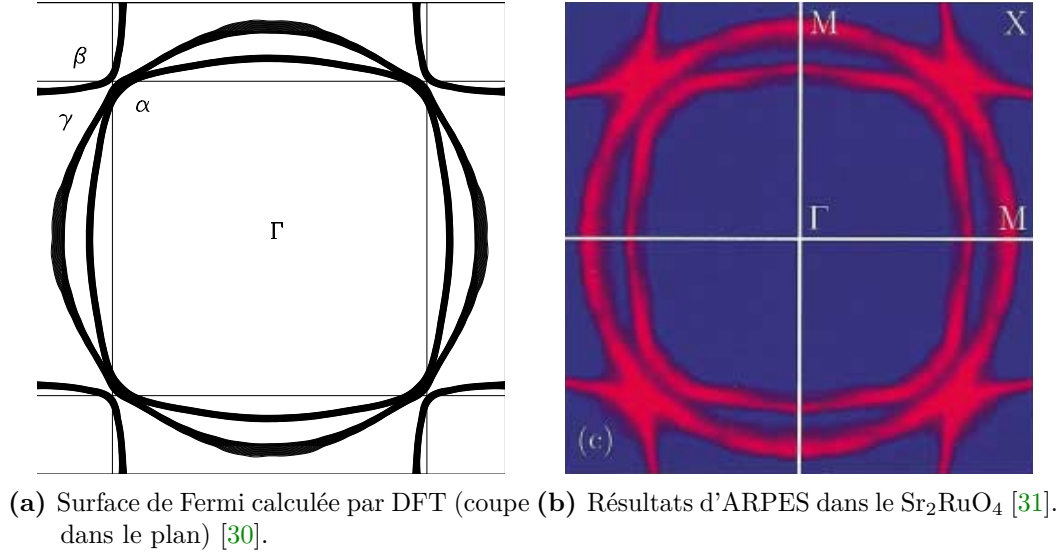


Figure 2.2 Comparaison d'un calcul théorique pour la surface de Fermi et des résultats expérimentaux.

On constate que 3 bandes traversent le niveau de Fermi. Il y a deux bandes d'électrons associées à des surfaces centrées en Γ : la bande γ donne lieu à une large surface de Fermi circulaire et la bande α donne une surface plus carrée. La bande de trous associée à la surface centrée en X est la bande β . Ce sont ces trois bandes que l'on vise à modéliser par un hamiltonien effectif.

2.1.2 Modèle à liaisons fortes

Se baser directement sur les calculs de structure de bande pour déduire l'hamiltonien à un corps ne serait pas une méthode très commode, puisque la relation de dispersion $\epsilon_n(\mathbf{k})$ obtenue ainsi peut être une fonction très complexe. Il est possible de formuler le modèle en considérant une manière alternative de comprendre la structure de bande. Au lieu de supposer un potentiel ionique subi par les électrons, on peut plutôt « assembler » le cristal atome par atome. On s'intéresse ainsi à l'évolution des niveaux d'énergie atomiques au fur et à mesure qu'on ajoute des atomes. C'est l'idée derrière la méthode dite des liaisons fortes.

On peut décomposer ce raisonnement en plusieurs étapes. La première est d'assembler une maille élémentaire. Le Sr_2RuO_4 se caractérise par une structure cristalline de type pérovskite en couche. Dans une maille élémentaire, l'atome de Ru est coplanaire à deux atomes d'oxygène (O[1]). Au-dessus et au-dessous de l'atome de Ru, on trouve deux autres oxygènes (O[2]), qui forment des couches de structure « sel » avec les atomes de Sr, comme

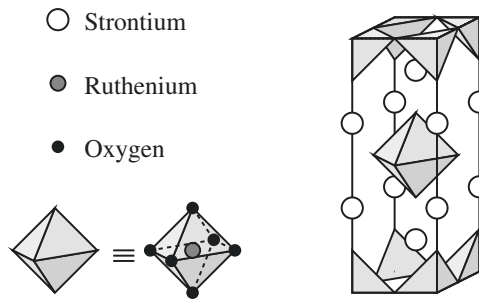


Figure 2.3 Maille élémentaire de Sr_2RuO_4 [29].

montré à la figure 2.3. La répartition des électrons dans les niveaux d'énergie de la maille élémentaire est expliquée dans les figures 2.4, 2.5 et 2.6.

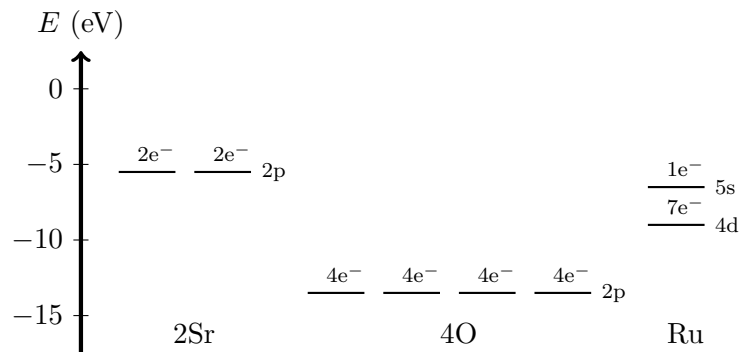


Figure 2.4 Niveaux de valence des atomes composant la maille élémentaire si on les considère séparément

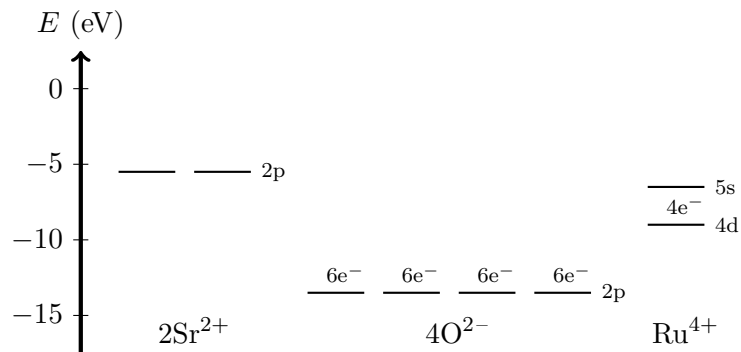


Figure 2.5 Lorsqu'on les considère les atomes ensemble, ils forment des liens de caractère ionique puisqu'ils impliquent des métaux et des non-métaux. Il est clair que les électrons vont d'abord remplir les niveaux possédant la plus grande énergie de liaison. Il se forme donc en première approximation des ions O^{2-} .

Si on considère ensuite plusieurs mailles élémentaires de Sr_2RuO_4 , d'abord situées très

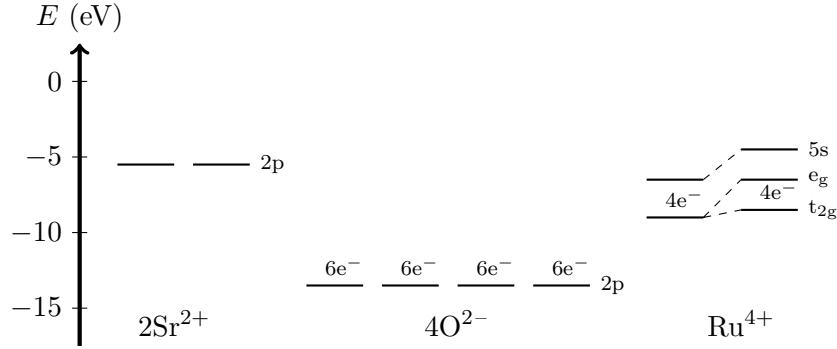


Figure 2.6 Ces ions constituent une distribution de charge et génèrent un champ électrique appelé champ cristallin qui affecte les électrons de l'atome Ru^{4+} . Le champ cristallin lève la dégénérescence des orbitales $\text{Ru}4d$. Les cinq orbitales $\text{Ru}4d$ se séparent en trois orbitales dégénérées t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) et deux orbitales e_g d'énergie supérieure ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$).

loin les unes des autres, chacune possède des énergies atomiques indépendantes des autres. L'hamiltonien serait de forme

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{r}, l, \sigma} E_l c_{\mathbf{r}, l, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{r}, l, \sigma}, \quad (2.9)$$

où \mathbf{r} est un vecteur du réseau cristallin et l identifie une des 12 orbitales O $2p$ ou des 3 orbitales Ru t_{2g} .

À mesure qu'on approche les mailles pour assembler le cristal, les électrons localisés dans les orbitales atomiques commencent à ressentir le potentiel ionique créé par les atomes environnants. Ils peuvent alors « sauter » par effet tunnel vers les atomes voisins. Cela donne lieu dans l'hamiltonien à des termes de couplage entre orbitales situées à des positions différentes :

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', l, m, \sigma} t_{\mathbf{r}l, \mathbf{r}'m} c_{\mathbf{r}, l, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{r}', m, \sigma}. \quad (2.10)$$

On note que dans cette dernière équation, les opérateurs sont exprimés dans la base de Wannier. Il est aussi clair que la matrice de saut $t_{\mathbf{r}l, \mathbf{r}'m}$ doit seulement dépendre de la position relative $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ entre les atomes. On suppose dans ce modèle qu'on peut négliger les sauts au-delà d'une certaine distance.

Le raisonnement peut être transféré dans l'espace réciproque. Lorsque les mailles élémentaires sont très éloignées, l'absence de couplage donne lieu à une structure de bandes plate associée aux énergies atomiques. En rapprochant les mailles, la structure de bande

plate se déforme progressivement pour donner celle de la figure 2.1. Puisque les différents plans formés par les Ru-O[1] restent relativement indépendants, la structure de bandes reste plate par rapport à l'axe z . Cela explique que la dernière portion de la structure de bandes qui va de Γ à Z reste plate pour ces bandes.

On constate qu'il y a donc bien 15 bandes directement sous le niveau de Fermi, associées aux 12 orbitales O $2p$ et aux 3 orbitales Ru t_{2g} . En revanche, ces bandes ne correspondent pas aux orbitales atomiques à cause des sauts entre ces dernières. Pour passer de la description en termes d'orbitales, à celle en termes de bandes, il faudrait diagonaliser $t_{\mathbf{r}l,\mathbf{r}'m}$.

On construit la matrice de saut en suivant [32,33]. Premièrement, on suppose un modèle strictement bidimensionnel, ce qui se justifie par le caractère cylindrique de la surface de Fermi. Deuxièmement, on peut considérer que seuls les sauts entre atomes de Ru et O voisins et entres atomes de O voisins sont non-nuls. Puisque les orbitales Ru t_{2g} ne sont pas directement voisines, les intégrales de recouvrement entre elles sont négligeables. À cause de la parité des orbitales, beaucoup d'intégrales de recouvrement sont nulles et $t_{\mathbf{r}l,\mathbf{r}'m}$ est bloc diagonale.

Un premier bloc fait intervenir l'orbitale Ru d_{xy} , une orbitale O[1] $2p_x$ et une orbitale O[1] $2p_y$ associée à un atome différent.

$$\left(t_{\mathbf{r}l,\mathbf{r}'m}^1\right) = \begin{pmatrix} E_d & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,x} & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,y} \\ -t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,x} & E_p & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^b \\ -t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,y} & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^b & E_p \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

où

$$\begin{aligned} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,x} &= t^a \left(\delta_{\mathbf{r}-\frac{\hat{x}}{2},\mathbf{r}'} - \delta_{\mathbf{r}+\frac{\hat{x}}{2},\mathbf{r}'} \right), & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,y} &= t^a \left(\delta_{\mathbf{r}-\frac{\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} - \delta_{\mathbf{r}+\frac{\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} \right), \\ t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^b &= t^b \left(\delta_{\mathbf{r}+\frac{\hat{x}+\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}-\frac{\hat{x}+\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} - \delta_{\mathbf{r}+\frac{\hat{x}-\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} - \delta_{\mathbf{r}-\frac{\hat{x}-\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} \right). \end{aligned}$$

E_d et E_p sont les énergies des orbitales d et p , $t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,x}$ est le terme de saut entre Ru d_{xy} et O[1] $2p_y$, $t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,y}$ est le terme de saut entre Ru d_{xy} et O[1] $2p_x$ et $t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^b$ est le terme de saut entre O[1] $2p_x$ et O[1] $2p_y$.

Un second bloc couple les orbitales Ru d_{xz} , Ru d_{yz} et les deux orbitales O[1] $2p_z$.

$$\left(t_{\mathbf{r}l,\mathbf{r}'m}^2\right) = \begin{pmatrix} E_d & 0 & -t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x} & 0 \\ 0 & E_d & 0 & -t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y} \\ t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x} & 0 & E_p & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d \\ 0 & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y} & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d & E_p \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

où

$$\begin{aligned} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x} &= t^c \left(\delta_{\mathbf{r}-\frac{\hat{x}}{2},\mathbf{r}'} - \delta_{\mathbf{r}+\frac{\hat{x}}{2},\mathbf{r}'} \right), & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y} &= t^c \left(\delta_{\mathbf{r}-\frac{\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} - \delta_{\mathbf{r}+\frac{\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} \right), \\ t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d &= t^d \left(\delta_{\mathbf{r}+\frac{\hat{x}+\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}-\frac{\hat{x}+\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}+\frac{\hat{x}-\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}-\frac{\hat{x}-\hat{y}}{2},\mathbf{r}'} \right). \end{aligned}$$

$t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x}$ est un terme de saut entre Ru d_{yz} et O[1] $2p_z$, $t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y}$ est un terme de saut entre Ru d_{xz} et O[1] $2p_z$ et $t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d$ est un terme de saut entre les deux orbitales O[1] $2p_z$.

On trouve que la diagonalisation du premier bloc donne la bande γ , alors que celle du second bloc donne les bandes α et β . Puisque l'on s'intéresse seulement aux bandes α , β et γ , le troisième bloc comprenant seulement des sauts entre orbitales O $2p$ ne joue aucun rôle.

On s'attend en plus à ce que ces bandes aient principalement le caractère des orbitales Ru t_{2g} , puisque ce sont les orbitales les plus proches du niveau de Fermi dans la limite atomique. Les calculs effectués dans [33] confirment cette intuition. Le poids des orbitales Ru t_{2g} dans ces bandes est estimé à environ 84%, ce qui est validé par des données expérimentales. Puisque tout gain en simplicité est apprécié, on peut se servir de ce fait pour considérer seulement les orbitales Ru t_{2g} dans l'hamiltonien. On effectue pour cela un « repliement » (*downfolding*) de l'hamiltonien selon la procédure décrite dans l'annexe A.

On obtient alors l'hamiltonien effectif suivant pour les orbitales Ru t_{2g} :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{\sigma} \left[t_1 \sum_{\langle \mathbf{r},\mathbf{r}' \rangle} c_{\mathbf{r},xy,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',xy,\sigma} + t_2 \sum_{\langle \langle \mathbf{r},\mathbf{r}' \rangle \rangle} c_{\mathbf{r},xy,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',xy,\sigma} \right. \\ &\quad + t_3 \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} c_{\mathbf{r}-\hat{x},xz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',xz,\sigma} + c_{\mathbf{r}-\hat{y},yz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',yz,\sigma} \\ &\quad + \lambda \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} c_{\mathbf{r}-\hat{x}-\hat{y},xz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',yz,\sigma} + c_{\mathbf{r}-\hat{x}+\hat{y},xz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',yz,\sigma} + \text{c.h.} \\ &\quad \left. + e \sum_{\mathbf{r},l \neq xy} c_{\mathbf{r},l,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r},l,\sigma} + \mu \sum_{\mathbf{r},l} c_{\mathbf{r},l,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r},l,\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

La première ligne contient les termes de saut pour l'orbitale Ru d_{xy} associée à la bande

Ref.	t_1	t_2	t_3	t_4 ¹	λ	W_{xy}	W_{xz-yz}
[30]	1	0.3	1.25	0	0	10.4	5
[34]	1	0.32	1.4	0.2	0	10.56	6.4
[35]	1	0.47	1.16	0.16	0.16	11.76	5.28
[36]	1	0.375	1.25	0.125	0.01	11	5.5
[37]	1	0.44	1.25	0	0.125	11.5	5

Table 2.1 Valeurs des paramètres à liaison fortes de la littérature

γ . Cette bande à un caractère bidimensionnel, avec des sauts aux premiers voisins et aux seconds voisins. Les deux lignes suivantes sont associées aux bandes α et β qui ont plutôt un caractère unidimensionnel, puisque les sauts associés à t_3 sont dans une direction seulement pour chaque orbitale. Le terme associé à λ couple les deux orbitales et donne lieu aux deux surfaces de Fermi distinctes. Le terme associé au potentiel chimique μ contrôle le remplissage électronique global tandis que le terme associé à e contrôle la densité d'électrons dans les orbitales xz et yz .

Toutes les constantes associées aux intégrales de recouvrement sont contenues dans les paramètres t_1 , t_2 , t_3 et λ . Dans la littérature, la plupart des estimations de ces paramètres sont obtenues de façon à avoir le meilleur accord possible avec la structure de bande et la surface de Fermi calculée ou expérimentale. Dans le tableau 2.1, les paramètres (normalisés par rapport à t_1) utilisés dans quelques études sont présentés. W_{xy} et W_{xz-yz} sont les valeurs des largeurs de bandes associées à leurs orbitales respectives. Dans [30] et [34], les valeurs en électronvolts sont données, avec respectivement $t_1 = 0.4 \text{ eV}$ et $t_1 = 0.44 \text{ eV}$.

Pour le présent travail, on choisit les paramètres suivants :

t_1	t_2	t_3	t_4	λ	W_{xy}	W_{xz-yz}
1	0.4	1.25	0	0.1	11.2	5

Table 2.2 Paramètres du modèle à liaisons fortes (2.13)

2.2 Interactions

2.2.1 Interactions de Hubbard et de Hund

On considère maintenant l'ajout à l'hamiltonien d'un terme à deux corps décrivant l'interaction entre les électrons. Il est important de se rappeler que puisqu'on considère un modèle à basse énergie comprenant seulement les orbitales Ru t_{2g} , l'interaction de Coulomb est écrantée par l'effet des autres électrons. Cela peut être compris par le fait que les électrons des bandes inférieures étant repoussés, et vu la neutralité du matériau, les électrons Ru t_{2g} se retrouvent entourés d'une densité effective de charge positive.

L'écrantage est en fait une heureuse coïncidence, puisqu'il réduit la portée de l'interaction et permet de simplifier grandement le problème. Dans les oxydes de métaux de transition, comme le Sr_2RuO_4 et les cuprates, on fait le plus souvent l'approximation que l'interaction effective est strictement locale. Si on avait affaire à un modèle à une orbitale seulement, on se retrouverait avec la fameuse interaction de Hubbard. Dans un modèle à plusieurs orbitales, il s'ajoute d'autres contributions à l'interaction. La première est un terme de répulsion interorbitale et les autres sont des termes associés au couplage de Hund, soit l'échange de spin et le saut de paires, ce qui donne l'hamiltonien d'interaction suivant

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = \sum_{\mathbf{r}} \left[U \hat{n}_{\mathbf{r},\uparrow} \hat{n}_{\mathbf{r},\downarrow} + \sum_{n \neq n'} \left(U' \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{n}_{\mathbf{r},n,\sigma} \hat{n}_{\mathbf{r},n',\sigma'} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{J}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{\mathbf{r},n,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r},n',\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{r},n,\sigma'} c_{\mathbf{r},n',\sigma} + \frac{J'}{2} \sum_{\sigma \neq \sigma'} c_{\mathbf{r},n,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r},n,\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{r},n',\sigma'} c_{\mathbf{r},n',\sigma} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

où les paramètres d'interaction sont donnés par les intégrales de Coulomb

$$\begin{aligned} U &= \langle 0 | c_{\mathbf{r},n,\uparrow} c_{\mathbf{r},n,\downarrow} \hat{V}'_{\text{el-el}} c_{\mathbf{r},n,\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{r},n,\uparrow}^\dagger | 0 \rangle = \int d^3x \, d^3x' \, |\psi_n(\mathbf{x})|^2 V'(\mathbf{x} - \mathbf{x}') |\psi_n(\mathbf{x}')|^2, \\ U' &= \langle 0 | c_{\mathbf{r},n,\sigma} c_{\mathbf{r},n',\sigma'} \hat{V}'_{\text{el-el}} c_{\mathbf{r},n',\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{r},n,\sigma}^\dagger | 0 \rangle = \int d^3x \, d^3x' \, |\psi_n(\mathbf{x})|^2 V'(\mathbf{x} - \mathbf{x}') |\psi_{n'}(\mathbf{x}')|^2, \\ J &= \langle 0 | c_{\mathbf{r},n,\sigma} c_{\mathbf{r},n',\sigma} \hat{V}'_{\text{el-el}} c_{\mathbf{r},n',\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{r},n,\sigma}^\dagger | 0 \rangle \\ &= \int d^3x \, d^3x' \, \psi_n(\mathbf{x}) \psi_{n'}^*(\mathbf{x}) V'(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \psi_n(\mathbf{x}') \psi_{n'}^*(\mathbf{x}'), \\ J' &= \langle 0 | c_{\mathbf{r},n,\sigma} c_{\mathbf{r},n,\sigma} \hat{V}'_{\text{el-el}} c_{\mathbf{r},n',\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r},n',\sigma'}^\dagger | 0 \rangle \\ &= \int d^3x \, d^3x' \, \psi_n(\mathbf{x}) \psi_{n'}(\mathbf{x}) V'(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \psi_n^*(\mathbf{x}') \psi_{n'}^*(\mathbf{x}'). \end{aligned}$$

$\hat{V}'_{\text{el-el}}$ est l'interaction de Coulomb écrantée. Toutes les autres éventuelles intégrales sont

nulles par symétrie, de telle sorte que ce sont les seules contributions à l'interaction. De plus, puisque les fonctions propres des orbitales Ru t_{2g} peuvent être choisies comme réelles, on a $J = J'$.

Il est facile de se convaincre qu'il devrait y avoir une répulsion entre les électrons situés sur des orbitales différentes. En revanche, l'origine du couplage de Hund est plus subtile. Pour la comprendre, on reformule (2.14) en fonction des opérateurs de spin et de moment cinétique

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = \sum_{\mathbf{r}} & \left[(U' - U) \hat{\mathbf{S}}^2 + \frac{1}{2} (U' - U + J) \hat{\mathbf{L}}^2 \right. \\ & + \frac{1}{4} (3U' - U) \hat{N} (\hat{N} - 1) + \left(\frac{7}{4} U - \frac{7}{4} U' - J \right) \hat{N} \\ & \left. + (U' - U + 2J) \sum_{\sigma \neq \sigma'} \sum_{n \neq n'} c_{\mathbf{r},n,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r},n,\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{r},n',\sigma'} c_{\mathbf{r},n',\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

où les opérateurs $\hat{\mathbf{S}}$ et $\hat{\mathbf{L}}$ sont définis comme ($\tau_{\sigma,\sigma'}$ représente les matrices de Pauli) :

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \sum_l \sum_{\sigma,\sigma'} c_{\mathbf{r},l,\sigma}^\dagger \tau_{\sigma,\sigma'} c_{\mathbf{r},l,\sigma'}, \quad \hat{\mathbf{L}} = i \sum_{\sigma} \sum_{l,m,n} \epsilon_{l,m,n} c_{\mathbf{r},m,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r},n,\sigma} \hat{\mathbf{e}}_l. \quad (2.16)$$

Pour que cet hamiltonien (atomique on le rappelle) soit comme on s'y attend invariant sous rotation dans l'espace et en spin, il faut que le dernier terme soit nul. On a donc $U = U' + 2J$. Puisque le nombre d'électrons dans le sous-espace Ru t_{2g} est fixé à 4, on peut considérer les termes qui dépendent de \hat{N} comme des constantes. On se retrouve donc avec l'hamiltonien

$$\hat{H}_1 = -2J\hat{\mathbf{S}}^2 - \frac{J}{2}\hat{\mathbf{L}}^2. \quad (2.17)$$

On peut faire le lien entre ces termes et les *règles de Hund*, dont l'origine est la minimisation de la répulsion coulombienne. Le premier terme est associé à la première règle de Hund qui stipule que le spin total devrait être maximisé. Le second terme est associé à la deuxième règle de Hund, selon laquelle pour un spin donné, le moment angulaire devrait être maximisé. La troisième règle de Hund est plutôt liée au couplage spin-orbite. On constate donc que les termes de couplage de Hund apparaissent naturellement et on s'attend qualitativement à ce que leur effet soit similaire à celui des règles de Hund.

Déterminer l'interaction écrantée $\hat{V}'_{\text{el-el}}$ et la valeur des paramètres d'interaction est un problème hautement complexe. Heureusement, des méthodes telles que l'approximation des

Ref.	Méthode	U	U'	J	J/U
[38]	cRPA	2.56	1.94	0.26	0.101
[20]	cRPA	2.3	$U - 2J$	0.25	0.108
[39]	1D RG	2.2	-	0.13-0.4	0.059-0.18
[40]	LDA+DMFT	2.3	$U - 2J$	0.4	0.17
[20]	MF	1.5-3.1	$U - 2J$	0.35	0.11-0.23

Table 2.3 Valeurs des paramètres d'interactions dans la littérature

phases aléatoires contrainte (cRPA) permettent d'en obtenir d'excellentes approximations à partir de la structure électronique. D'après [38], cette méthode peut être vue comme un analogue pour l'interaction de la procédure de repliement utilisée sur la partie à un corps de l'hamiltonien.

Dans le Sr_2RuO_4 , ces calculs ont été effectués et ont permis d'obtenir les valeurs pour les paramètres d'interaction (en eV) du tableau 2.3 [36].

2.2.2 Liquide de Fermi

Les interactions ont pour effet de mettre à mal le concept de structure de bandes introduit à la section précédente. En effet, puisque les électrons ne sont plus indépendants, il n'est pas correct de considérer qu'on peut les ajouter un à la suite de l'autre dans des niveaux prédéfinis. On est donc en droit de se poser la question : est-ce que l'analyse de la section 2.1.1 en termes de structure de bandes perd toute sa validité avec l'ajout des interactions ?

Il se trouve qu'il est possible de sauver sous certaines conditions le concept de structure de bandes même en présence d'interactions. C'est un résultat fondamental de la théorie des liquides de Fermi. Pour comprendre cette idée, on peut considérer un état excité du système sans interaction, obtenu en ajoutant ou en retirant un électron et pour lesquels l'énergie d'excitation est simplement donnée par la structure de bandes. Si on « allume » ensuite l'interaction, l'état excité n'est plus un état propre de l'hamiltonien et évolue vers des états plus complexes. Néanmoins, si l'interaction n'est pas trop grande, l'état obtenu par l'ajout d'une particule devrait subsister assez longtemps. Si c'est le cas, on dit qu'il décrit une *quasi-particule* et que le système a le comportement d'un liquide de Fermi. Puisque l'énergie de l'excitation est modifiée par la présence d'interactions, on dit que les quasi-particules voient leurs masses effectives renormalisées.

On introduit la quantité suivante appelée fonction spectrale pour décrire quantitativement cette notion

$$A_{n,\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi \left[\sum_m \left| \langle m | c_{\mathbf{k},n,\sigma}^\dagger | \Omega \rangle \right|^2 \delta(\omega - (E_m - E_0)) + \sum_n \left| \langle n | c_{\mathbf{k},n,\sigma} | \Omega \rangle \right|^2 \delta(\omega - (E_0 - E_n)) \right], \quad (2.18)$$

où $|\Omega\rangle$ est le véritable état fondamental à plusieurs particules, $|m\rangle$ identifie les états propres contenant une particule de plus que l'état fondamental et $|n\rangle$ une particule de moins. La fonction spectrale décrit la probabilité qu'en ajoutant ou en enlevant un électron de nombres quantiques \mathbf{k} , n et σ à l'état fondamental, on obtienne un état d'énergie ω . À partir du poids spectral, on peut obtenir la densité d'états possédant une énergie ω

$$\rho(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{n,\sigma,\mathbf{k}} A_{n,\sigma}(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.19)$$

En l'absence d'interactions, puisque qu'il y a un état propre d'énergie $\epsilon_n(\mathbf{k})$ associé à \mathbf{k} et n la fonction spectrale est simplement donnée par

$$A_{0;n,\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi \delta(\omega - \epsilon_n(\mathbf{k})). \quad (2.20)$$

Près du niveau de Fermi, un liquide de Fermi est plutôt caractérisé par une fonction spectrale de forme

$$A_{n,\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi Z_n(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_n(\mathbf{k}, \omega)}{(\omega - E_n(\mathbf{k}))^2 + \Gamma_n^2(\mathbf{k}, \omega)} \right] + \text{inc.} \quad (2.21)$$

Là où la fonction spectrale sans interaction est donnée par une fonction delta suivant la structure de bandes $\epsilon_n(\mathbf{k})$, celle avec interaction est une fonction lorentzienne centrée autour d'une relation de dispersion renormalisée $E_n(\mathbf{k})$ et dont l'étalement est donné par le taux de diffusion des quasi-particules $\Gamma_n(\mathbf{k}, \omega)$. Le facteur $Z_n(\mathbf{k})$ appelé poids de quiparticule donne la probabilité totale qu'une excitation électronique soit contenue dans cette distribution. Le reste du poids spectral ne contribue pas à la quasi-particule et constitue un « fond incohérent » (inc.). On constate que plus $Z_n(\mathbf{k})$ est grand et plus $\Gamma_n(\mathbf{k}, \omega)$ est faible, plus le comportement du système est proche de celui du gaz de Fermi. Pour un liquide de Fermi, on peut avoir un équivalent de la structure de bandes en suivant le maximum de la fonction spectrale en fonction de \mathbf{k} et ω .

En ce qui concerne le ruthénate de strontium, il a été montré par des mesures expérimentales très précises qu'il manifeste en dessous de 50 K un comportement typique d'un liquide

de Fermi [2, 29]. Même si la surface de Fermi n'est plus parfaitement définie, son équivalent, la fonction spectrale à énergie nulle $A_{n,\sigma}(\mathbf{k}, 0)$, qui est la quantité mesurée par l'ARPES, possède un profil similaire (figure 2.2). Toutes les quantités définies en fonction à la surface de Fermi sont redéfinies par rapport à la fonction spectrale à énergie nulle. L'analyse de la section précédente en termes de structure de bandes reste donc majoritairement valide.

Ces notions permettent d'avoir une idée de l'ordre de grandeur des interactions. On peut utiliser pour cela le rapport de la masse effective renormalisée et de la masse effective sans interactions m_n/m_n^* , qui est une quantité accessible expérimentalement. On sait que la masse effective de bande m_n diffère de la masse de l'électron par l'effet du réseau cristallin. À cause des interactions, cette masse effective est renormalisée à m_n^* . Dans le Sr_2RuO_4 , les rapports de masse effective obtenus expérimentalement sont

$$\frac{m_\alpha^*}{m_\alpha} = 3, \quad \frac{m_\beta^*}{m_\beta} = 3.5, \quad \frac{m_\gamma^*}{m_\gamma} = 5.5. \quad (2.22)$$

Ces résultats ont généré un certain intérêt puisqu'ils semblent révéler que le ruthénate de strontium est un matériau fortement corrélé. En effet, on peut montrer qu'en première approximation, si la relation de dispersion n'est pas trop modifiée par les interactions, l'augmentation de masse effective est approximativement égale au poids de quasi-particule $Z_n(\mathbf{k})$

$$\frac{m_n}{m_n^*} \approx Z_n(\mathbf{k}_F). \quad (2.23)$$

Une faible valeur pour le poids de quasi-particules est liée à de fortes corrélations, c'est-à-dire à ce que les véritables états excités diffèrent fortement de ceux obtenus en ajoutant simplement une particule. Cela indique donc qu'il y a présence de fortes interactions dans le ruthénate de strontium. Or, cela contraste avec le fait que le matériau est un liquide de Fermi qui n'est pas proche d'un isolant de Mott. Cet apparent paradoxe peut être résolu si les fortes corrélations sont dues à l'interaction de Hund et non à une simple interaction de Hubbard. Il semble en fait d'après plusieurs travaux que l'interaction de Hund a d'une part pour effet d'augmenter les corrélations, et d'autre part d'augmenter la valeur de U nécessaire à la transition de Mott [20, 41, 42].

Sachant cela et en se basant sur les valeurs de littérature (tableau 2.3), on choisit pour le présent travail les valeurs d'interaction suivantes (avec t_1 comme unité d'énergie) :

On considère une estimation plutôt élevée du rapport J/U de manière à prendre en compte les corrélations causées par le couplage de Hund. En ce qui concerne les valeurs de U , la valeur de $U = 6$ se rapproche de calculs réalistes dans le matériau tandis que $U = 4$

U	U'	J	J/U
4	$U - 2J$	0.6	0.15
6	$U - 2J$	0.9	0.15

Table 2.4 Paramètres d'interaction du modèle

correspondent à un régime où l'interaction est faible.

2.3 Hamiltonien du modèle

En mettant ensemble les termes à un corps et les interactions, on obtient l'hamiltonien complet qui sera utilisé comme modèle pour le ruthénate de strontium :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1. \quad (2.24)$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = & \sum_{\sigma} \left[t_1 \sum_{\langle \mathbf{r}, \mathbf{r}' \rangle} c_{\mathbf{r},xy,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',xy,\sigma} + t_2 \sum_{\langle \langle \mathbf{r}, \mathbf{r}' \rangle \rangle} \left(c_{\mathbf{r},xy,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',xy,\sigma} + c_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{y}},yz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',yz,\sigma} \right) \right. \\ & + t_3 \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \left(c_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}},xz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',xz,\sigma} + c_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{y}},yz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',yz,\sigma} \right) \\ & + \lambda \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \left(c_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}},xz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',yz,\sigma} + c_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}},xz,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r}',yz,\sigma} + \text{c.h.} \right) \\ & \left. + e \sum_{\mathbf{r}, l \neq xy} c_{\mathbf{r},l,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r},l,\sigma} + \mu \sum_{\mathbf{r}, l} c_{\mathbf{r},l,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r},l,\sigma} \right], \\ \hat{H}_1 = & \sum_{\mathbf{r}} \left[U \hat{n}_{\mathbf{r},\uparrow} \hat{n}_{\mathbf{r},\downarrow} + \sum_{n \neq n'} \left(U' \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{n}_{\mathbf{r},n,\sigma} \hat{n}_{\mathbf{r},n',\sigma'} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{J}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{\mathbf{r},n,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r},n',\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{r},n,\sigma'} c_{\mathbf{r},n',\sigma} + \frac{J'}{2} \sum_{\sigma \neq \sigma'} c_{\mathbf{r},n,\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{r},n,\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{r},n',\sigma'} c_{\mathbf{r},n',\sigma} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Les valeurs des paramètres sont données dans les tableaux 2.2 et 2.4.

2.3.1 Groupe de symétries

Il est important de s'attarder aux symétries de l'hamiltonien du modèle. D'abord, parce que la connaissance des symétries peut faciliter le traitement de l'hamiltonien, mais aussi parce qu'on s'intéressera particulièrement dans le chapitre suivant aux *brisures* de symétries. On utilise des notions de théorie des groupes qui sont expliquées dans tout bon livre sur le sujet [43]. Le groupe de transformations qui laissent l'hamiltonien (2.24) invariant est

$$G = U(1)_C \times (Z_2 \times Z_2)_O \times SU(2)_S \times T_E \times D_{4h;O,E} \times \mathbb{T}. \quad (2.26)$$

Le groupe de symétries total est en fait le produit cartésien de plusieurs groupes, c'est-à-dire que ses éléments correspondent à toutes les combinaisons possibles des transformations de

chaque groupe. Les éléments de chacun de ces groupes individuels agissent sur des degrés de liberté différents : la charge (C), l'orbitale (O), le spin (S) et la position dans le réseau cristallin (E).

À chaque élément g du groupe est associé un opérateur unitaire $U(g)$ qui génère la transformation associée (sauf pour la symétrie T qui sera abordée au chapitre suivant). Ces opérateurs peuvent être décrits complètement par leur action sur un opérateur de création, ou autrement dit par l'effet de la transformation sur un électron :

$$\hat{U}^{-1}(g)c_{\sigma,l}^{\dagger}(\mathbf{r})\hat{U}(g) = U_{\mathbf{r}\sigma l, \mathbf{r}'\tau m}(g)c_{\tau,m}^{\dagger}(\mathbf{r}'), \quad (2.27)$$

$$= U^C(g)U_{\sigma,\tau}^S(g)U_{l,m}^O(g)U_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^E(g)c_{\tau,m}^{\dagger}(\mathbf{r}'). \quad (2.28)$$

La dernière factorisation est possible puisque l'action des éléments du groupe se fait indépendamment sur chaque degré de liberté.

On peut détailler de façon plus approfondie les éléments du groupe G . Les trois premiers sous-groupes dans 2.26 sont associés à des symétries internes. Le sous-groupe $U(1)_C$ correspond à l'ajout d'un facteur de phase devant chaque opérateur de création et d'annihilation. Ce groupe continu peut être paramétrisé par ϕ et ses éléments sont représentés par le nombre complexe $U^C(\phi) = e^{i\phi}$ ².

Le groupe $(Z_2 \times Z_2)_O$ est le produit de deux groupes de transformations, l'un multipliant par un facteur -1 les opérateurs de création et d'annihilation des orbitales xz et yz et l'autre de l'orbitale xy . Il est associé à la conservation de la parité du nombre d'électrons dans l'orbitale xy par rapport aux orbitales xz et yz , ces deux dernières étant liées par un terme de saut. Les éléments du groupe sont représentés dans le tableau 2.5.

$SU(2)_S$ correspond à la symétrie de rotation dans l'espace des spins. La matrice associée à une rotation des spins d'un angle θ autour de l'axe \mathbf{n} est $U^S(\theta, \mathbf{n}) = e^{-i\frac{\theta}{2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n}}$, avec $\boldsymbol{\sigma}$ désignant les matrices de Pauli.

Les groupes T_E et $D_{4h;O,E}$ correspondent aux symétries spatiales. T_E désigne le groupe de translation associé à la structure tétragonale du modèle. Le groupe $D_{4h;O,E}$ est associé à des symétries ponctuelles du réseau tétragonal. Les transformations ponctuelles agissent à la fois sur la position des atomes du réseau (E), et sur les fonctions d'ondes des orbitales (O). En effet, lorsqu'on effectue une rotation par exemple, on modifie non seulement les positions des différentes orbitales, mais aussi l'orientation de leurs fonctions d'ondes. On

2. En toute rigueur, il faut préciser que pour ce qui suit, on désigne par $U(1)$ tous les éléments de ce groupe à l'exception de $U^C = -1$. La raison principale est d'éviter de compter en double cet élément qui est déjà compris dans $(Z_2 \times Z_2)_O$.

Transformation	$(U_{l,m}^O)$
Identité	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Orbitale xz et yz	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Orbitale xy	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Toutes les orbitales	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Table 2.5 Transformations du groupe $(Z_2 \times Z_2)_O$

inclus dans ce groupe des rotations autour de l'axe z et des réflexions par rapport aux axes x et y . Les réflexions par rapport à l'axe z sont aussi comprises par souci de complétude, mais elles ne jouent aucun rôle dans le modèle à deux dimensions présenté. Pour un élément g de ces sous-groupes, la partie spatiale de la transformation peut être vue comme une matrice unitaire $(R_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^E(g))$ agissant sur les coordonnées :

$$U_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^E(g)c_{\tau,m}^\dagger(\mathbf{r}') = c_{\tau,m}^\dagger(R_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^E(g)\mathbf{r}'). \quad (2.29)$$

La partie orbitale peut être représentée par une matrice $(U_{l,m}^O(g))$ agissant sur $(c_{\sigma,yz}^\dagger(\mathbf{r}) \ c_{\sigma,xz}^\dagger(\mathbf{r}) \ c_{\sigma,xy}^\dagger(\mathbf{r}))^T$. Les éléments du groupe sont représentés dans le tableau 2.6.

Finalement, T désigne la symétrie sous inversion du temps, dont on parlera plus en profondeur aux chapitres suivants.

2.3.2 Couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite est un effet relativiste qui cause une interaction entre le moment cinétique de l'électron et son spin. Dans le ruthénate de strontium, la contribution principale vient du champ électrique généré par l'ion Ru qui est à l'origine d'un champ magnétique

Transformation	$(R_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^E)$	$(U_{l,m}^O)$
Identité	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Rotation de 90° autour de z	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Réflexion par rapport à la diagonale $x + y$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Inversion	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Table 2.6 Générateurs des transformations du groupe $D_{4h;O,E}$

dans le référentiel des électrons t_{2g} . Cela donne le terme sur site suivant dans l'hamiltonien

$$\hat{H}_{SO} = \lambda \sum_{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{i\lambda}{2} \sum_{l,m,n} \epsilon_{lmn} \sum_{\mathbf{r},\sigma,\sigma'} c_{\mathbf{r},l,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r},m,\sigma'} \tau_{\sigma,\sigma'}^n. \quad (2.30)$$

Plusieurs études sur le ruthénate de strontium ont montré que le couplage spin-orbite devrait avoir un rôle non négligeable dans le matériau [21, 44, 45]. On a choisi de ne pas prendre en compte ici l'effet du couplage spin-orbite puisqu'il alourdirait considérablement le traitement de l'hamiltonien. C'est donc une limite importante du modèle considéré.

On peut tout de même s'intéresser au groupe de symétries d'un hamiltonien avec un couplage spin-orbite fort, qui serait

$$G = U(1)_C \times T_E \times D_{4h;S,O,E} \times \mathbb{T}. \quad (2.31)$$

Avec le couplage spin-orbite, il n'y a donc plus de symétrie de rotation des spins. Il ne reste qu'une symétrie ponctuelle $D_{4h;S,O,E}$, qui agit simultanément sur les spins, les orbitales et l'espace.

Chapitre 3

Paramètre d'ordre supraconducteur

Le concept de brisure de symétrie spontanée offre une façon élégante de décrire un grand nombre de transitions de phases. Derrière cette notion, l'idée de base est qu'il est possible qu'un système physique passe d'un état symétrique à un état asymétrique alors que les lois qui régissent sa dynamique sont demeurées symétriques.

L'exemple paradigmatique de brisure de symétrie en matière condensée est celui du magnétisme. Toutes les lois microscopiques sont indépendantes de l'orientation globale des spins dans un système et aucune ne devrait être favorisée. Or, dans un aimant sous la température de Curie, l'état observé manifeste une polarisation nette des spins bien définie. Dans ce chapitre, on verra que la supraconductivité est aussi un phénomène où apparaît une brisure de symétrie spontanée. Cela permettra d'établir une distinction plus claire que celle donnée en introduction entre les différents types de supraconductivité qui pourraient se manifester dans le ruthénate de strontium.

3.1 Brisure de symétrie spontanée

On commence par faire une description mathématique du concept de symétrie brisée. Dans un système quantique, on considère qu'à température nulle une symétrie *continue* est brisée lorsqu'un état fondamental physiquement réalisable n'est pas un état propre du générateur de symétrie (ou de la charge conservée) associé [46] :

$$\hat{Q} |\Omega_0\rangle \neq q_0 |\Omega_0\rangle . \quad (3.1)$$

Cela implique que l'application de la transformation de symétrie sur le fondamental donne un état distinct

$$e^{i\hat{Q}\theta} |\Omega_0\rangle = |\Omega_\theta\rangle \neq |\Omega_0\rangle. \quad (3.2)$$

Ces états doivent être de même énergie puisque l'hamiltonien commute avec le générateur de symétrie. Il y a donc différents états fondamentaux dégénérés identifiés par le paramètre θ . La brisure de symétrie survient quand un seul de ces états fondamentaux en particulier est choisi. On dit alors que le système s'est ordonné, par opposition avec la phase symétrique qui est une superposition ou un mélange entre tous les états possibles. La description de la brisure de symétrie peut se faire de façon pratique en exprimant la condition (3.1) comme l'existence d'un opérateur local $\hat{\Phi}(\mathbf{r})$ spécifique à chaque brisure de symétrie, tel que

$$O(\mathbf{r}) = \langle \hat{O}(\mathbf{r}) \rangle = \langle [\hat{Q}, \hat{\Phi}(\mathbf{r})] \rangle \neq 0. \quad (3.3)$$

L'opérateur $\hat{O}(\mathbf{r})$ est appelé opérateur d'ordre et sa valeur moyenne *paramètre d'ordre*. Ce dernier donne une mesure quantitative de la brisure de symétrie. On peut vérifier que le fait que le paramètre d'ordre soit non nul implique que l'inégalité (3.1) soit respectée. Cependant, le contraire n'est pas vrai. C'est pourquoi le choix d'un paramètre d'ordre (ou de $\hat{\Phi}(\mathbf{r})$) implique une certaine part d'arbitraire et doit se faire de façon judicieuse.

La brisure de symétrie est une situation remarquable puisque les états propres de l'hamiltonien devraient pouvoir être choisis comme des états propres de n'importe quel opérateur commutant avec ce dernier. En fait, ce phénomène ne se manifeste habituellement que dans un système infini [47]. Dans ce cas, les différents états (3.2) deviennent réellement dégénérés avec leur superposition qui serait l'état fondamental dans le système fini. Un des états de symétrie brisée peut alors être sélectionné par une petite perturbation de l'environnement. Cette particularité est importante puisqu'elle limite le type de méthodes pouvant être utilisées pour étudier les brisures de symétrie spontanées. Il faut à la fois travailler avec un système infini et permettre la sélection d'un état de symétrie brisée particulier.

On note que même lorsqu'il n'est pas possible d'accéder à un état de symétrie brisée explicitement, il est possible d'observer une signature de la brisure de symétrie. C'est ce que l'on appelle un ordre à longue portée qui se manifeste par

$$\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty} \langle \hat{O}(\mathbf{r}) \hat{O}(\mathbf{r}') \rangle \neq 0. \quad (3.4)$$

On peut faire le lien entre l'ordre à longue portée et la brisure de symétrie en remarquant

d'abord que la condition suivante doit toujours être respectée

$$\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty} \langle \hat{O}(\mathbf{r}) \hat{O}(\mathbf{r}') \rangle = \lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty} \langle \hat{O}(\mathbf{r}) \rangle \langle \hat{O}(\mathbf{r}') \rangle, \quad (3.5)$$

conformément au principe de localité qui voudrait que des régions très éloignées d'un système soient statistiquement indépendantes. Or, si un ordre à longue portée se manifeste dans un état symétrique, le paramètre d'ordre est nul et l'égalité n'est pas respectée. Cela justifie donc que lorsqu'il y a un ordre à longue portée, l'état de symétrie brisée est plus stable.

L'ordre à longue portée implique aussi une divergence de la susceptibilité associée. Certaines méthodes se basent ainsi sur la recherche de divergences dans les susceptibilités pour étudier les brisures de symétrie.

3.2 Supraconductivité

On avait fait remarquer dans l'introduction que la supraconductivité se manifeste par un état ordonné, sans toutefois préciser de quelle façon cet état est ordonné. Cette question peut être reformulée en se demandant quelle est la symétrie brisée par la supraconductivité. Il se trouve que c'est la symétrie $U(1)$ ¹, générée par l'opérateur de nombre de particules, \hat{N} :

$$e^{i\hat{N}\phi} |\Omega_0\rangle = |\Omega_\phi\rangle \neq |\Omega_0\rangle. \quad (3.6)$$

Lors de la brisure de la symétrie, un état de phase ϕ bien définie est sélectionné. Cela indique aussi que la phase supraconductrice n'a pas un nombre de particules bien défini.

Le paramètre d'ordre de la supraconductivité peut être exprimé de façon très générale comme

$$\Delta_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{r}, \mathbf{a}) = \langle \hat{\Delta}_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{r}, \mathbf{a}) \rangle = \langle c_{\sigma,l}^\dagger(\mathbf{r}) c_{\sigma',l'}^\dagger(\mathbf{r} + \mathbf{a}) \rangle, \quad (3.7)$$

en prenant $\hat{\Phi} = \frac{c_{\sigma,l}^\dagger(\mathbf{r}) c_{\sigma',l'}^\dagger(\mathbf{r} + \mathbf{a})}{2}$ dans l'équation (3.3). Les indices σ et σ' indiquent le spin et l et l' les orbitales. Cet objet à plusieurs indices inclut en quelque sorte comme éléments tous les paramètres d'ordre pouvant décrire la supraconductivité.² L'opérateur $\hat{\Delta}_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{r}, \mathbf{a})$ crée une paire d'électrons appelée *paire de Cooper* à la position \mathbf{r} . L'état supraconducteur

1. On exclut l'élément $U^C = -1$ de ce groupe.

2. À l'exception d'un appariement impair en temps (fréquences), dont on ne traitera pas dans ce mémoire. C'est une possibilité qui a été étudiée récemment dans le Sr_2RuO_4 par Gingras [48] avec des résultats prometteurs.

est donc un état cohérent de paires de Cooper. On peut en quelque sorte interpréter le paramètre d'ordre comme la « fonction d'onde » d'une paire de Cooper. Dans ce qui suit, on va inclure les variables σ , l , et \mathbf{a} dans l'indice i pour alléger la notation.

L'équation (3.7) donne la forme microscopique du paramètre d'ordre de G-L mentionné en introduction. L'hypothèse centrale de la théorie de G-L est qu'au voisinage de la transition, le paramètre d'ordre doit apporter une contribution supplémentaire à l'énergie libre du système, ce qui déséquilibre la phase de haute symétrie. À température nulle, cette contribution est appelée énergie de condensation. Dans le cas de la supraconductivité, la transition se produit en diminuant la température jusqu'à l'atteinte de la température critique T_c . À cette température, on peut supposer que la valeur du paramètre d'ordre est faible et augmente de façon continue (transition du second ordre). Sa contribution supplémentaire à l'énergie libre peut donc s'écrire de façon générale comme

$$F \approx \sum_{\mathbf{r}} a_{ij}(T - T_c) \Delta_i^*(\mathbf{r}) \Delta_j(\mathbf{r}) + b_{ijkl}(T_c) \Delta_i^*(\mathbf{r}) \Delta_j^*(\mathbf{r}) \Delta_k(\mathbf{r}) \Delta_l(\mathbf{r}) \\ + k_{ij}(T_c) \nabla_{\mathbf{r}} \Delta_i^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \Delta_j(\mathbf{r}) + \dots \quad (3.8)$$

Cette forme est imposée par le fait que l'énergie libre doit être invariante sous transformation $U(1)$ du paramètre d'ordre :

$$\langle c_{i,1}^\dagger(\mathbf{r}) c_{i,2}^\dagger(\mathbf{r}) \rangle \rightarrow \langle e^{-i\hat{N}\phi} c_{i,1}^\dagger(\mathbf{r}) c_{i,2}^\dagger(\mathbf{r}) e^{i\hat{N}\phi} \rangle, \quad (3.9)$$

$$\Delta_i(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i2\phi} \Delta_i(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Ainsi, seules les puissances paires du paramètre d'ordre et de ses dérivées peuvent apparaître dans l'énergie libre. Pour qu'un minimum à l'énergie libre existe, il est nécessaire que les constantes b_{ijkl} et k_{ij} soient positives. La constante k_{ij} peut être interprétée comme un coefficient de rigidité puisque son effet est de s'opposer aux variations spatiales du paramètre d'ordre. On obtient un minimum avec une valeur non nulle du paramètre d'ordre lorsqu'une constante $a_{ij}(T - T_c)$ devient négative. L'énergie libre a alors l'allure du fameux chapeau mexicain.

Puisque l'énergie libre découle de l'hamiltonien, les autres symétries du système imposent des contraintes supplémentaires sur celle-ci. On verra une implication importante de ce fait dans la prochaine section.

Finalement, l'énergie de condensation devrait aussi être invariante sous changement de

jauge

$$c_i^\dagger(\mathbf{r}) \rightarrow e^{ief(\mathbf{r})} c_i^\dagger(\mathbf{r}), \quad (3.11)$$

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} - \nabla f(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

ce qui est satisfait par le couplage minimal du champ électromagnétique au paramètre d'ordre

$$\begin{aligned} F \approx \sum_{\mathbf{r}} a_{ij}(T - T_c) \Delta_i^*(\mathbf{r}) \Delta_j(\mathbf{r}) + b_{ijkl}(T_c) \Delta_i^*(\mathbf{r}) \Delta_j^*(\mathbf{r}) \Delta_k(\mathbf{r}) \Delta_l(\mathbf{r}) \\ + k_{ij}(T_c) (\nabla_{\mathbf{r}} - 2ie\mathbf{A}) \Delta_i^*(\mathbf{r}) \cdot (\nabla_{\mathbf{r}} - 2ie\mathbf{A}) \Delta_j(\mathbf{r}) + \dots \end{aligned} \quad (3.13)$$

La plupart des caractéristiques phénoménologiques de la supraconductivité mentionnées en introduction peuvent être dérivées à partir de cette fonctionnelle [49]. De cette contrainte, on peut aussi déduire une analogie claire avec le fameux mécanisme de Higgs de la physique des particules. Dans ce langage, on dit que la brisure de la symétrie $U(1)$ a « donné une masse » au photon.

3.3 Symétries additionnelles

Il est possible que lors d'une brisure de symétrie spontanée, plus d'une symétrie soit brisée. Dans le cas du magnétisme par exemple, on peut distinguer le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme par le fait que la phase antiferromagnétique brise non seulement l'invariance sous rotation de spin, mais aussi l'invariance sous translation. De la même façon, il est possible que d'autres symétries que la symétrie $U(1)$ soient brisées lors de la transition supraconductrice. Ces brisures de symétries additionnelles sont importantes et influencent profondément sur les propriétés de la phase résultante.

3.3.1 Invariance sous translation

On considère d'abord la symétrie sous translation du réseau cristallin. Le terme de rigidité de (3.8) fait que l'énergie est minimisée lorsque le paramètre d'ordre est indépendant de \mathbf{r} . On ne s'attend donc pas à ce que l'invariance sous translation soit brisée lors de la transition supraconductrice. On prendra toujours $\mathbf{r} = 0$, les autres composantes étant égales

$$\Delta_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) = \langle c_{\sigma,l}^\dagger(0) c_{\sigma',l'}^\dagger(\mathbf{a}) \rangle. \quad (3.14)$$

À cause de l'invariance sous translation, exprimer le paramètre d'ordre en termes de vecteurs d'onde \mathbf{k} est aussi utile³. Toutes les composantes non nulles du paramètre d'ordre peuvent s'exprimer comme

$$\Delta_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{k}) = \left\langle c_{\sigma,l}^\dagger(\mathbf{k}) c_{\sigma',l'}^\dagger(-\mathbf{k}) \right\rangle. \quad (3.15)$$

3.3.2 Brisure d'autres symétries

On regroupe maintenant les transformations de symétrie du système autres que la symétrie $U(1)$ et les translations dans un groupe G_0 . Si en plus d'avoir une valeur non nulle du paramètre d'ordre, on peut montrer que sous une transformation de symétrie $\hat{U}(g)$, où g est un élément du groupe, on a

$$\langle \hat{U}^{-1}(g) \hat{\Delta}_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) \hat{U}(g) \rangle = \Delta'_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) \neq \Delta_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}), \quad (3.16)$$

alors on conclut que la symétrie associée est aussi brisée. En effet, la transformation peut être vue comme agissant sur l'état du système ; si l'inégalité est respectée, le système n'est pas dans un état propre de la symétrie. De façon alternative, la transformation peut aussi être vue comme agissant directement sur l'opérateur d'ordre :

$$\Delta'_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) = \left\langle \left(\hat{U}^{-1}(g) c_{\sigma,l}^\dagger(0) \hat{U}(g) \right) \left(\hat{U}^{-1}(g) c_{\sigma',l'}^\dagger(\mathbf{a}) \hat{U}(g) \right) \right\rangle, \quad (3.17)$$

$$\Delta'_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) = U_{\sigma l, \tau m}(g) U_{\sigma' l', \tau' m'}(g) \left\langle c_{\tau, m}^\dagger(0) c_{\tau', m'}^\dagger(\mathbf{b}) \right\rangle, \quad (3.18)$$

$$\Delta'_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) = U_{\sigma, \tau}^S(g) U_{\sigma', \tau'}^S(g) U_{l, m}^O(g) U_{l', m'}^O(g) U_{\mathbf{a}, \mathbf{b}}^E(g) \Delta_{\tau\tau', mm'}(\mathbf{b}). \quad (3.19)$$

On se rend donc compte que les éléments du groupe agissent comme des opérateurs sur le paramètre d'ordre. La dernière factorisation est possible puisque les transformations agissent indépendamment dans l'espace, sur les spins et sur les orbitales. Cela motive la réexpression suivante du paramètre d'ordre

$$\Delta_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) = \sum_{ijk} c_{ijk} S_{\sigma\sigma'}^i O_{ll'}^j f^k(\mathbf{a}), \quad (3.20)$$

où les $S_{\sigma\sigma'}^i$ forment une base et encodent la partie spinorielle, de même pour les $O_{ll'}^j$ avec la partie orbitale et les $f^k(\mathbf{a})$ avec la partie spatiale. Cette forme permet de savoir plus

3. Cette fonction est commode pour décrire une autre caractéristique essentielle de la supraconductivité, le gap des excitations (voir 3.4.3). Le gap dépend de la quantité (3.15) et certains auteurs leur donnent le même nom par extension. Cependant, les deux quantités ne sont pas toujours liées par une relation simple comme on le verra.

aisément si l'état supraconducteur brise des symétries additionnelles.

3.3.3 Classification de la supraconductivité

On peut utiliser ces autres symétries brisées pour caractériser différents « types » de supraconductivité de la même façon qu'on distingue différents types de magnétisme. En suivant le raisonnement développé dans [50], cette notion se précise en considérant comment le premier terme de l'expression de l'énergie de condensation (3.8) se transforme lors d'une transformation de symétrie associée à g (on revient à la notation où tous les indices sont ramenés à i et j) :

$$F = a_{ij}(T - T_c)U_{i,i'}^\dagger(g)\Delta_{i'}^*U_{j,j'}(g)\Delta_{j'} + \dots \quad (3.21)$$

L'invariance de l'énergie libre sous transformation de symétrie, implique que

$$U_{i',i}^\dagger(g)a_{ij}(T - T_c)U_{j,j'}(g) = a_{i'j'}(T - T_c). \quad (3.22)$$

On peut ensuite invoquer un important théorème de la théorie des représentations, le lemme de Schur, pour déduire que la matrice a_{ij} peut être bloc diagonalisée et que chacun des blocs est une constante a_k multipliant la matrice identité

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots \\ 0 & a_1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} & 0 & \dots \\ 0 & \begin{pmatrix} a_2 & 0 & \dots \\ 0 & a_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Chaque bloc correspond à une représentation irréductible du groupe G_0 appliqué sur le paramètre d'ordre. Comme on le mentionnait plus tôt, la transition supraconductrice se produit lorsque, en diminuant la température jusqu'à T_c , un des nombres a_k devient négatif. On est alors certain que le paramètre d'ordre fait partie de la représentation k du groupe de symétrie. Il devient donc intéressant de classer les types de supraconductivité en fonction des différentes représentations irréductibles du groupe de symétrie. Cette classification a aussi l'avantage d'informer directement sur les symétries additionnelles brisées par chaque type de supraconductivité, puisqu'une représentation irréductible est identifiée par un *caractère*

particulier sous transformation.

L'exemple classique de classification est celui dans un système sans degré de liberté orbital et invariant sous rotation de spins et sous rotation spatiale (tel que l'hélium 3 par exemple). Le paramètre d'ordre s'exprime comme

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{a}) = \sum_{ij} c_{ij} S_{\sigma\sigma'}^i f^j(\mathbf{a}). \quad (3.24)$$

Le groupe de symétrie à considérer est $G_0 = SU(2)_S \times O(3)_E$. Les éléments de $SU(2)_S$ agissent sur la partie spinorielle du paramètre d'ordre $S_{\sigma\sigma'}^a$, qui a deux représentations irréductibles. La première correspond à un appariement de type singulet et la seconde à un appariement de type triplet. Une façon compacte d'exprimer la partie de spin est de choisir la base de matrices comprenant la matrice identité et les matrices de Pauli :

$$S_{\sigma\sigma'} = i([d_0 I + \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\sigma}] \sigma_y)_{\sigma\sigma'}, \quad (3.25)$$

$$(S_{\sigma\sigma'}) = \begin{pmatrix} -d_x + id_y & -d_0 + d_z \\ d_0 + d_z & d_x + id_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{\uparrow\uparrow} & S_{\uparrow\downarrow} \\ S_{\downarrow\uparrow} & S_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

La quantité d_0 est associée à la représentation singulet. Le vecteur \mathbf{d} encode la partie triplet et les matrices $\boldsymbol{\sigma}$ sont les matrices de Pauli. Cette notation due à Balian et Werthamer [51] est largement utilisée dans la littérature sur la supraconductivité triplet. Un de ses avantages est que le vecteur \mathbf{d} se transforme comme un vecteur à 3 dimensions lors d'une rotation dans l'espace des spins. Pour plus détails sur l'interprétation physique du vecteur \mathbf{d} et de la supraconductivité triplet, consulter [2, 52, 53].

Les éléments de $O(3)_E$ agissent sur la partie spatiale et les représentations irréductibles correspondent aux harmoniques sphériques Y^{lm} . Chaque représentation irréductible du groupe est identifiée par l .

Il semble que si on prend en compte la partie spinorielle, on aurait pour chaque valeur de l deux représentations irréductibles, une singulet et une triplet. Cependant, il faut aussi prendre en compte le fait que le paramètre d'ordre s'exprime en termes d'opérateurs de fermions qui anticommulent, ce qui impose la condition

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{a}) = -\Delta_{\sigma'\sigma}(-\mathbf{a}). \quad (3.27)$$

Les représentations irréductibles doivent donc posséder la même antisymétrie. Puisque la représentation singulet est antisymétrique, elle doit être associée aux harmoniques sphériques paires et la représentation triplet aux harmoniques sphériques impaires. On a donc pour l

pair

$$\Delta_{\sigma\sigma',l}(\mathbf{a}) = \sum_m d_{0,m} Y^{lm}(\mathbf{a}) (i\sigma_y)_{\sigma\sigma'}, \quad (3.28)$$

et pour l impair

$$\Delta_{\sigma\sigma',l}(\mathbf{a}) = \sum_m \left(\mathbf{d}_m \cdot \boldsymbol{\sigma} Y^{lm}(\mathbf{a}) \sigma_y \right)_{\sigma\sigma'}. \quad (3.29)$$

Puisque la représentation irréductible est entièrement spécifiée par la valeur de l , on parle souvent de supraconductivité de type s , p , d , etc. On note que la supraconductivité de type s ne brise aucune autre symétrie que la symétrie $U(1)$. Puisqu'elle est la plus commune et la première découverte historiquement, les autres types de supraconductivité sont appelés « non-conventionnels » par opposition.

Une caractéristique importante d'une représentation irréductible est sa dimension ou son nombre de composantes. La représentation singulet est une représentation à une dimension qui est décrite seulement par le scalaire d_0 . Un paramètre d'ordre dans cette représentation correspond en fait à une paire de Cooper de spin 0. La représentation triplet décrite par le vecteur \mathbf{d} est à trois dimensions et décrit plutôt une paire de Cooper de spin 1. Pour la partie spatiale du paramètre d'ordre, la dimension de la représentation irréductible est l est donnée par le nombre de valeurs de m possibles soit $2l + 1$. On peut en gros associer chaque représentation au moment angulaire de la paire de Cooper, pour lequel la projection en z serait donné par m . Puisque les représentations auxquelles on s'intéresse sont des produits de représentations spinorielles et spatiales, leur nombre de dimensions est donné par le produit des dimensions de chaque partie.

Lorsque le paramètre d'ordre supraconducteur se trouve dans une représentation à plusieurs dimensions, la brisure de symétrie n'est pas entièrement caractérisée par la représentation elle-même. Par exemple, la représentation spatiale $l = 1$ (p) possède trois dimensions. Si le paramètre d'ordre est décrit par la composante $Y^{1,0}(p_z)$, la symétrie de rotation par rapport à l'axe z est préservée, mais pas l'inversion par rapport à z . Si le paramètre est plutôt décrit par la fonction $Y^{1,-1} + iY^{1,1}(p_x + ip_y)$, les rotations par rapport à l'axe z engendrent un facteur de phase alors que l'inversion par rapport à z est une symétrie. Cet exemple est particulièrement important puisque dans le ruthénate de strontium, l'hypothèse dominante est celle d'un paramètre d'ordre de type p . On voit qu'il faut spécifier exactement quelles sont les composantes du paramètre d'ordre dans la représentation p pour comprendre l'état du système.

Pour distinguer différents types de supraconductivité au sein d'une représentation irr-

ductible à plusieurs composantes, Annett [50] suggère d'identifier les sous-groupes maximaux qui peuvent être préservés au sein de cette représentation. Ce sont les combinaisons de composantes pour lesquels le moins de symétries sont brisées. Formellement, elles peuvent être obtenues en trouvant les vecteurs propres des représentations des éléments du groupe. Ainsi, pour la représentation p , p_z et $p_x + ip_y$ correspondent à deux sous-groupes maximaux différents puisqu'ils préservent chacun un nombre maximal de symétries. Ils sont donc associés à deux phases supraconductrices différentes. De même pour la représentation triplet pour laquelle les deux sous-groupes maximaux sont $\hat{\mathbf{d}}_z$ et $\hat{\mathbf{d}}_x + i\hat{\mathbf{d}}_y$.

3.3.4 Invariance sous inversion du temps

L'invariance sous inversion du temps T est une symétrie qu'on a pour le moment ignorée, mais qui peut aussi être brisée lors de la transition supraconductrice. On se préoccupe souvent peu de cette symétrie en physique classique, mais elle joue un rôle très important en mécanique quantique et en physique du solide. Les systèmes magnétiques sont un exemple courant de systèmes dans lesquels cette symétrie est brisée. L'opération d'inversion du temps correspond simplement à l'inversion de toutes les quantités de mouvement et moments cinétiques d'un système. Elle est introduite formellement par l'opérateur \mathcal{T} qui, à la différence des opérateurs associés aux autres transformations, est anti-linéaire. Dans la base $c_{\sigma,l}^\dagger(\mathbf{r})$, on peut représenter cet opérateur par $\mathcal{T} = i\sigma_y \mathcal{K}$, où \mathcal{K} est l'opération de conjugaison complexe.

En appliquant l'opération sur l'opérateur d'ordre comme précédemment en (3.18), on obtient

$$\Delta'_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) = \left\langle \left(\mathcal{T}^{-1} c_{\sigma,l}^\dagger(0) \mathcal{T} \right) \left(\mathcal{T}^{-1} c_{\sigma',l'}^\dagger(\mathbf{a}) \mathcal{T} \right) \right\rangle, \quad (3.30)$$

$$\Delta'_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{a}) = (\sigma_y)_{\sigma,\tau} (\sigma_y)_{\sigma',\tau'} \Delta_{\tau\tau',ll'}^*(\mathbf{a}). \quad (3.31)$$

On voit donc que l'inversion du temps a deux effets sur le paramètre d'ordre. Premièrement, le paramètre d'ordre est changé pour son conjugué complexe. Cependant, si le paramètre d'ordre est dans une représentation à une dimension, on peut toujours choisir le paramètre d'ordre comme réel en ajoutant phase globale grâce à la brisure de la symétrie $U(1)$. Dans ce cas, l'invariance sous inversion du temps ne peut pas être brisée. Par contre, si le paramètre d'ordre est dans une représentation à plusieurs dimensions, chaque composante peut avoir une phase indépendante. Il est alors possible que l'opération de conjugaison complexe ne puisse pas être annulée par une phase globale, ce qui veut dire que l'invariance sous inversion du temps est brisée. Par exemple, pour la supraconductivité p , le paramètre d'ordre $p_x + ip_y$ brise la symétrie T alors que ce n'est pas le cas pour le paramètre d'ordre p_z . Deuxièmement,

en ce qui concerne la partie spinorielle, il y a une inversion des spins des électrons de la paire de Cooper. Puisque pour une paire de Cooper formant un singulet l'inversion du spin n'a aucun effet, il faut un paramètre d'ordre triplet pour que la partie de spin puisse briser l'invariance sous inversion du temps. Si c'est le cas, le vecteur \mathbf{d} a alors des composantes complexes.

3.4 Paramètre d'ordre dans les systèmes t_{2g}

3.4.1 Sans couplage spin-orbite

D'après (2.26), le groupe G_0 à considérer dans le modèle sans couplage spin-orbite pour le ruthénate de strontium est

$$G_0 = (Z_2 \times Z_2)_O \times SU(2)_S \times D_{4h;O,E} \times \mathbb{T}. \quad (3.32)$$

Pour la partie spinorielle, la symétrie $SU(2)_S$ fait qu'il est possible de séparer les représentations singulet des représentations triplet de la même façon que précédemment.

Pour les parties orbitales et spatiales, la classification est différente. Les représentations spatiales décrites précédemment ne valent rigoureusement que dans les systèmes totalement invariants sous rotation. Dans les cristaux, même s'il y des similarités, il faut établir des classifications différentes compte tenu du groupe de symétries ponctuelles. De plus, dans le ruthénate de strontium, la supraconductivité a une dépendance orbitale qu'il faut considérer. La plupart des auteurs dans la littérature négligent la possibilité d'appariements entre électrons de différentes orbitales, principalement à cause de la complexité qu'ils introduisent [30, 54]. Pour ce projet, il n'y a pas de raisons d'ignorer ce type d'appariements puisque la VCA permettra de les traiter aussi facilement. On introduit donc la notation suivante pour l'écriture de la partie orbitale du paramètre d'ordre :

$$O_{lm} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{c} \cdot \mathbf{L})_{lm}. \quad (3.33)$$

Les vecteurs \mathbf{I} , \mathbf{S} et \mathbf{L} représentent la base de matrices suivantes :

$$(I_x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (I_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (I_z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

$$(S_x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (S_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (S_z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.35)$$

$$(L_x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (L_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (L_z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.36)$$

On peut donc spécifier entièrement la dépendance orbitale du paramètre d'ordre par les vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} , de la même façon que le vecteur \mathbf{d} spécifie la dépendance en spin. Cette base est utile puisque sous rotation dans l'espace orbital, une matrice garde sa nature diagonale, symétrique ou antisymétrique. On s'attend donc à ce que chaque représentation irréductible soit exprimable seulement en termes d'un des vecteurs. De plus, ces vecteurs se transforment comme des pseudo-vecteurs spatiaux ce qui facilite les calculs.

Les parties spatiales et orbitales doivent être considérées ensemble dans le calcul des représentations irréductibles à cause de la symétrie $D_{4h;O,E}$. Elles se transforment sous $D_{4h;O,E}$ comme les représentations A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , E_u et E_g . On peut identifier ces caractères aux harmoniques sphériques s , g , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , (p_x, p_y) et (d_{xz}, d_{yz}) respectivement.

Toutes les représentations irréductibles du groupe G_0 sont identifiées par leur caractère sous chaque type de transformation dans l'annexe B. Elles sont classées selon les orbitales qu'elles font intervenir pour faciliter la compréhension, mais il faut noter qu'il peut y avoir des combinaisons d'appariements associés à des orbitales différentes en autant que ces appariements appartiennent à la même représentation.

3.4.2 Avec couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite réduit la symétrie à

$$G_0 = D_{4h;S,O,E} \times \mathbb{T}. \quad (3.37)$$

Dans ce cas, dans un système à plusieurs orbitales, la distinction entre supraconductivité singulet et triplet n'est plus possible. Cela contraste avec la situation d'un système à une

orbitale (ou pour lequel on considère seulement les couplages intraorbitaux) puisque, dans ce cas, si l'inversion fait partie du groupe G_0 , on peut déduire par l'antisymétrie que le caractère pair ou impair du paramètre d'ordre sous inversion entraîne une supraconductivité triplet ou singulet.

Dans l'annexe B, des composantes classées comme singulet ou triplet peuvent donc appartenir à la même représentation irréductible.

3.4.3 Gap supraconducteur en théorie de champ moyen

Une des caractéristiques les plus importantes de la supraconductivité qui a été négligée jusqu'à présent est le gap des excitations. On appelle *gap* la différence d'énergie entre l'état fondamental d'un système et ses excitations (dans ce cas résolues dans l'espace réciproque). Cette quantité est par exemple non-nulle entre la bande de valence et la bande de conduction d'un isolant. Le gap supraconducteur est toutefois de nature différente et apparaît spécifiquement lors de la brisure de symétrie.

La façon la plus simple de comprendre ce phénomène est de considérer une théorie de champ moyen pour la supraconductivité. C'est une approximation, dans laquelle la symétrie est brisée « à la main » en remplaçant dans l'hamiltonien l'interaction par l'opérateur d'ordre supraconducteur (3.7). L'interaction est donc seulement considérée par le fait qu'elle forme des paires de Cooper. C'est d'ailleurs la méthode utilisée initialement par BCS. Dans le cas présent, au lieu de déterminer la valeur du paramètre d'ordre de façon auto cohérente, on la fixe tout simplement arbitrairement. Ainsi, l'hamiltonien de champ moyen associé au modèle pour le ruthénate de strontium (2.24) est

$$\hat{H}_{CM} = \hat{H}_0 + \hat{H}_S, \quad (3.38)$$

$$= \hat{H}_0 + \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{a}} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{l, l'} (\Delta_{\sigma' \sigma, l' l}(\mathbf{a}) c_{\sigma, l}(\mathbf{r}) c_{\sigma', l'}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) + \text{c.h.}), \quad (3.39)$$

$$= \hat{H}_0 + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{l, l'} (\Delta_{\sigma' \sigma, l' l}(\mathbf{k}) c_{\sigma, l}(\mathbf{k}) c_{\sigma', l'}(-\mathbf{k}) + \text{c.h.}). \quad (3.40)$$

Cet hamiltonien est à un corps, il peut donc être diagonalisé de façon exacte. Pour cela, il est plus pratique de prendre pour base l'espace réciproque, qui diagonalise \hat{H}_0 et d'adopter une notation matricielle à 12 dimensions, qui est une extension de celle de Nambu

$$\hat{H}_{CM} = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{C}(\mathbf{k}) \mathcal{H}(\mathbf{k}) \mathcal{C}(\mathbf{k})^\dagger, \quad (3.41)$$

où $\mathcal{C}(\mathbf{k}) = (c_{yz,\uparrow}(\mathbf{k}), c_{yz,\downarrow}(\mathbf{k}), c_{xz,\uparrow}(\mathbf{k}), c_{xz,\downarrow}(\mathbf{k}), c_{xy,\uparrow}(\mathbf{k}), c_{xy,\downarrow}(\mathbf{k}), c_{yz,\uparrow}^\dagger(-\mathbf{k}), c_{yz,\downarrow}^\dagger(-\mathbf{k}), c_{xz,\uparrow}^\dagger(-\mathbf{k}), c_{xz,\downarrow}^\dagger(-\mathbf{k}), c_{xy,\uparrow}^\dagger(-\mathbf{k}), c_{xy,\downarrow}^\dagger(\mathbf{k}))$ et

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \xi(\mathbf{k}) & \Delta^\dagger(\mathbf{k}) \\ \Delta(\mathbf{k}) & -\xi(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (3.42)$$

Dans cette dernière matrice, les entrées sont elles aussi des matrices. $\xi(\mathbf{k})$ est la transformée de Fourier de saut $t_{\mathbf{r}l,\mathbf{r}'m}$, tandis que $\Delta(\mathbf{k})$ est obtenu avec $\Delta_{\sigma\sigma',ll'}(\mathbf{k})$. Puisque cette matrice encode l'opérateur d'ordre supraconducteur, on peut l'exprimer en termes des notations de la section précédente. On note aussi que la notation de Nambu entraîne un dédoublement artificiel des valeurs propres.

En diagonalisant (3.42), on obtient les énergies propres $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ de l'hamiltonien en présence de supraconductivité. En champ moyen, il se trouve que l'énergie de condensation vient directement du fait que le gap supraconducteur « repousse » les électrons à des énergies inférieures. Il y a donc une relation directe entre le paramètre d'ordre, le gap supraconducteur et l'énergie de condensation. L'apparition du gap supraconducteur se traduit aussi nécessairement par une perte de poids spectral (et de densité d'état) près du niveau de Fermi, c'est donc la quantité la plus utile pour représenter le gap. Il est possible qu'à certains endroits de l'espace réciproque, il reste du poids spectral au niveau de Fermi même dans la phase supraconductrice. Autrement dit, le gap peut être nul pour certaines valeurs de \mathbf{k} : on parle alors de noeuds dans le gap. La présence ou l'absence de ces noeuds est d'une grande importance, puisqu'elle peut être détectée expérimentalement, entre autres par des mesures de chaleur spécifique et de conductivité thermique. C'est donc un indice important qui permet de distinguer différents types de supraconductivité.

Considérons le cas plus simple d'un système tétragonal à une orbitale et manifestant une supraconductivité singulet. Il est décrit par une matrice $\mathcal{H}(\mathbf{k})$ 4×4 où $\xi(\mathbf{k})$ et $\Delta(\mathbf{k})$ sont proportionnels à l'identité. Les énergies propres sont données par

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{\xi^2(\mathbf{k}) + |\Delta(\mathbf{k})|^2}. \quad (3.43)$$

Ainsi, au niveau de Fermi lorsque $\xi(\mathbf{k}) \equiv 0$, il y a un gap entre les valeurs propres donné par $2|\Delta(\mathbf{k})|$. On peut montrer que le poids spectral est donné par

$$A_\sigma(\mathbf{k}, \omega) = \pi \left[\left(1 - \frac{\xi(\mathbf{k})}{\mathcal{E}(\mathbf{k})}\right) \delta(\omega - \mathcal{E}(\mathbf{k})) + \left(1 + \frac{\xi(\mathbf{k})}{\mathcal{E}(\mathbf{k})}\right) \delta(\omega + \mathcal{E}(\mathbf{k})) \right]. \quad (3.44)$$

Les noeuds du gap sont donc les valeurs de \mathbf{k} satisfaisant à la fois $\xi(\mathbf{k}) = 0$ et $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ (voir

figure 3.1). Dépendamment de la fonction $\Delta(\mathbf{k}) = 0$, on dira que les noeuds sont imposés par la symétrie ou accidentels. Les noeuds imposés par la symétrie sont nécessairement présents pour la représentation irréductible associée, tandis que les noeuds accidentels peuvent être présents ou non dépendamment de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$.

Pour une supraconductivité triplet, toujours dans un système à une orbitale, la situation se complique significativement. Le paramètre d'ordre doit s'exprimer en fonction du vecteur \mathbf{d} , pour lequel chaque composante dépend de \mathbf{k} . On peut montrer [53] que les énergies propres sont alors

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{\xi^2(\mathbf{k}) + |\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k})|}. \quad (3.45)$$

Le dernier terme sous la racine est non nul si le vecteur \mathbf{d} a des composantes complexes. Dans ce cas, il y a deux gaps différents, qu'on peut voir comme étant associé aux deux orientations de spin. Il est ainsi possible que les électrons de spin up soient gappés alors que ceux de spin down ne le soient pas. Même lorsque le vecteur \mathbf{d} est réel, il faut aussi considérer le fait que la représentation spatiale p associée possède deux composantes qui peuvent se combiner de plusieurs façons (voir figure 3.2).

Pour le modèle du ruthénate de strontium, la matrice 12×12 (3.42) est trop grande pour qu'une solution analytique puisse être exprimée de façon aussi simple, même si une diagonalisation numérique de la matrice ne pose aucune difficulté. La relation entre le gap et la matrice $\Delta(\mathbf{k})$ est en général loin d'être triviale. Cependant, dans le cas d'un appariement supraconducteur intraorbital (décrit par le vecteur \mathbf{a} de l'équation (3.33)), on peut faire le lien avec le système à une orbitale. La position des noeuds est alors dans la plupart des cas donnée par la condition $\xi(\mathbf{k}) = 0$ et $\Delta(\mathbf{k}) = 0$.

Puisque la supraconductivité du ruthénate de strontium trouve probablement son origine dans les corrélations fortes, il est peu justifiable d'utiliser la théorie de champ moyen pour faire des prédictions quantitatives. On peut tout de même supposer que, comme dans les cuprates [55], elle permette d'obtenir l'allure qualitative du gap et des noeuds dans l'espace réciproque. À l'annexe C, on montre les graphiques du poids spectral au niveau de Fermi en présence de champs moyens associés à différents ordres supraconducteurs. La différence de poids spectral entre la phase normale et la phase supraconductrice indique l'amplitude du gap supraconducteur.

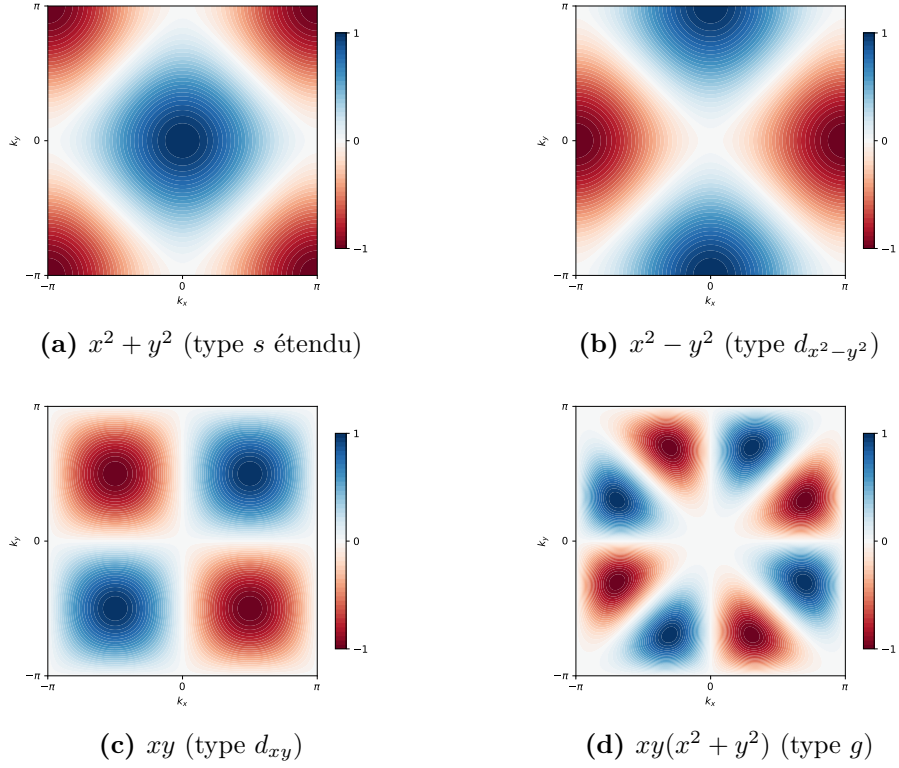


Figure 3.1 Dépendance du paramètre d'ordre dans l'espace réciproque pour diverses représentations singulet dans un système à une orbitale. Ces figures permettent de visualiser la position des noeuds dans l'espace réciproque pour n'importe quelle surface de Fermi. Ils se trouvent aux intersections de la surface de Fermi et des points pour lesquels $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ (en blanc). Pour le type s étendu, les noeuds sont accidentels alors que pour les autres ils sont imposés par la symétrie.

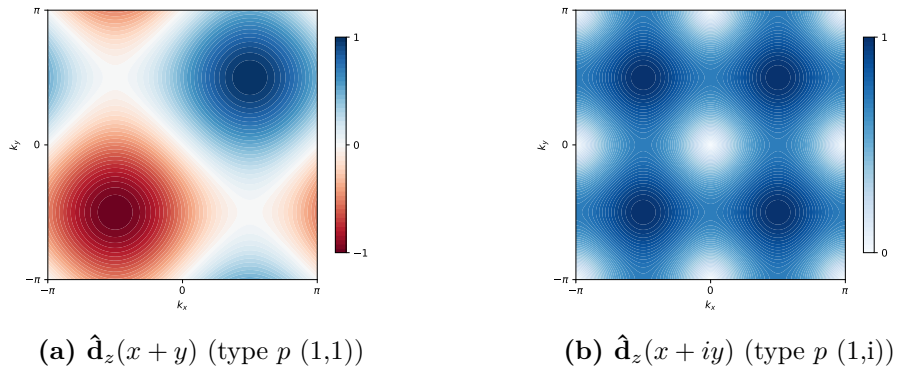


Figure 3.2 Dépendance du paramètre d'ordre dans l'espace réciproque pour diverses représentations triplet dans un système à une orbitale. Pour la combinaison de type p (1,1), il y a des noeuds imposés par la symétrie. Pour le type p (1,i), on montre la norme du paramètre d'ordre. Il n'y a pas de noeuds imposés par la symétrie.

Chapitre 4

Méthodes de calcul

Idéalement, on aimerait pouvoir obtenir les états propres de l'hamiltonien (2.13), ce qui renseignerait sur tous les aspects statistiques de l'état normal et de l'état supraconducteur du modèle. Un tel projet est malheureusement impossible, du moins avec les outils accessibles actuellement. En effet, si on était tenté de résoudre l'hamiltonien par force brute, on se heurterait rapidement au fait que la taille de l'espace de Hilbert augmente de façon exponentielle avec le nombre d'orbitales. Comme le montre la seconde colonne du tableau 4.1, cette tâche n'est pas réaliste pour un système de plus d'une vingtaine d'orbitales au vu de la taille des matrices auxquelles on aurait affaire. Il n'y a pas de méthode générale connue pour contourner cette limite dans les hamiltoniens avec interaction.

N	Dimension de l'espace de Hilbert	Mémoire
4	36	288 B
8	4900	39 kB
12	853 776	6 MB
16	165 636 900	1.3 GB
20	34 134 779 536	254 GB

Table 4.1 Dimension de l'espace de Hilbert et mémoire requise pour stocker l'état fondamental en fonction du nombre d'orbitales à demi remplissage [56]

Les techniques d'approximation standards telles que la théorie des perturbations ne sont pas non plus adaptées pour traiter ce genre de problèmes. C'est principalement parce qu'on s'intéresse à des modèles où tous les termes de l'hamiltonien sont environ du même ordre. Il serait donc questionnable de supposer qu'une série de perturbation soit convergente. Une

autre raison est que les méthodes perturbatives ne permettent pas de sonder directement les brisures de symétrie.

De plus, même si une méthode permettait d'obtenir les états propres, leur stockage poserait une autre difficulté technique. Un état quelconque d'un système de seulement vingt orbitales suffit à remplir une bonne partie de la mémoire d'un ordinateur standard (troisième colonne du tableau 4.1). Il faut donc se rendre à l'évidence : les fonctions d'ondes contiennent beaucoup trop d'information pour être utilisables dans ce type de système.

En problème à N-corps, le compromis est de se rabattre sur une quantité moins complexe que la fonction d'onde, la fonction de Green. Elle permet de décrire les propriétés d'un système à plusieurs particules de façon compacte. On commencera par définir cette fonction et expliquer brièvement son utilité. Puisqu'il n'existe pas de méthodes pour obtenir de façon exacte la fonction de Green d'un système macroscopique, il faut se résoudre à des approximations. On présentera celles qui sont utilisées pour ce projet, soit la théorie des perturbations sur amas (CPT) et l'approximation de l'amas variationnel (VCA). Un lecteur déjà familier avec ces méthodes pourra passer directement à la dernière section où on abordera brièvement l'implémentation pratique de ces méthodes pour étudier la supraconductivité du ruthénate de strontium.

4.1 Formalisme des fonctions de Green

4.1.1 Définitions

On définit la fonction de Green à température nulle associée à l'hamiltonien \hat{H} en fonction de la fréquence complexe z comme

$$G_{\alpha\beta}(z) = \langle \Omega | c_{\alpha} \frac{1}{z - \hat{H} + E_0} c_{\beta}^{\dagger} | \Omega \rangle + \langle \Omega | c_{\beta}^{\dagger} \frac{1}{z + \hat{H} - E_0} c_{\alpha} | \Omega \rangle \quad (4.1)$$

où $|\Omega\rangle$ est l'état fondamental de l'hamiltonien et les indices α et β sont des nombres quantiques associés à une base orthonormale.

Pour le traitement des systèmes dans lesquels le nombre de particules n'est pas conservé (comme ceux qui manifestent de la supraconductivité), on introduit la fonction de Green anormale

$$F_{\alpha\beta}(z) = \langle \Omega | c_{\alpha} \frac{1}{z - \hat{H} + E_0} c_{\beta} | \Omega \rangle + \langle \Omega | c_{\beta} \frac{1}{z + \hat{H} - E_0} c_{\alpha} | \Omega \rangle \quad (4.2)$$

Il faut aussi préciser que même si la forme de la fonction de Green semble suggérer que son calcul nécessite de connaître l'état fondamental de l'hamiltonien, ce n'est pas nécessairement le cas. En fait, la plupart des méthodes d'approximation permettent d'obtenir la fonction de Green sans prendre l'état fondamental comme point de départ.

On note aussi qu'à partir de la fonction de Green générale (4.1), on peut obtenir plusieurs fonctions de Green dans le domaine temporel. La transformée de Fourier de la fonction de Green demande d'éviter les discontinuités sur l'axe réel et différentes façons de contourner ces discontinuités sont associés à différentes fonctions. L'une d'entre elles, la fonction de Green retardée, possède un sens physique clair. Elle est obtenue en prenant un parcours d'intégration passant au-dessus des pôles dans le plan complexe

$$G_{\alpha\beta}^R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} G_{\alpha\beta}(\omega + i0^+) \quad (4.3)$$

À partir de la définition (4.1), on trouve

$$G_{\alpha\beta}^R(t) = -i \langle \Omega | \{c_{\alpha}(t), c_{\beta}^{\dagger}\} | \Omega \rangle \Theta(t) \quad (4.4)$$

où la dépendance temporelle est donnée selon le point de vue de Heisenberg $c_{\alpha}(t) \equiv e^{i\hat{H}t} c_{\alpha} e^{-i\hat{H}t}$. L'interprétation de cette fonction est la suivante : elle donne l'amplitude de probabilité associée à un processus où on ajoute une particule ou un trou à l'état fondamental pour ensuite l'enlever ultérieurement, dans un autre état. La fonction $\Theta(t)$ assure la causalité, c'est-à-dire le fait qu'il n'y a aucune amplitude associée au fait de trouver une particule avant qu'elle n'ait été ajoutée. La fonction de Green décrit donc en quelque sorte la propagation d'une particule d'un état à un autre, d'où son autre nom de propagateur. Dans le cas où on prend le vide comme état fondamental, on obtient l'évolution d'un système composé d'une seule particule, où $|\beta\rangle \equiv c_{\beta}^{\dagger} |0\rangle$:

$$G_{\alpha\beta}^R(t) = -i \langle 0 | c_{\alpha}(t) c_{\beta}^{\dagger} | 0 \rangle \Theta(t) \quad (4.5)$$

$$G_{\alpha\beta}^R(t) = -i \langle \alpha(t) | \beta \rangle \Theta(t) \quad (4.6)$$

On voit en insérant une relation de fermeture que la fonction de Green permet ainsi de décrire l'évolution future d'un état à une particule dans une base α quelconque

$$\langle \alpha(t) | \psi \rangle \Theta(t) = i \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}^R(t) \langle \beta | \psi \rangle \quad (4.7)$$

Cette forme met en évidence la définition mathématique d'une fonction de Green, qui permet d'obtenir la solution d'une équation différentielle pour n'importe quelle condition initiale.

Dans ce cas, c'est l'équation de Schrödinger pour un état initial $|\psi\rangle$. Il faut cependant noter qu'on a une fonction de Green au sens mathématique seulement pour un système à une particule. Ce nom est utilisé par extension dans les systèmes à plusieurs particules, mais pour ces derniers on ne peut pas se servir de la fonction de Green de cette façon.

4.1.2 Information contenue dans la fonction de Green

Il est clair que la fonction de Green ne contient pas toute l'information sur l'état fondamental, puisqu'elle est une valeur moyenne dans ce dernier. Néanmoins, par sa dépendance en fréquence ou en temps, elle est une fonction dynamique qui ne renseigne pas seulement sur l'état fondamental. On résume dans ce qui suit les applications directes de la fonction de Green qui seront utilisées par la suite. Pour plus de détails, on peut consulter [25, 57, 58].

Premièrement, la fonction de Green informe sur les états excités à une particule du système. On peut le constater en insérant une relation de fermeture sur les états propres d'énergie dans la fonction de Green

$$G_{\alpha\beta}(z) = \sum_n \frac{\langle \Omega | c_\alpha | n \rangle \langle n | c_\beta^\dagger | \Omega \rangle}{z - (E_n - E_0)} + \sum_m \frac{\langle \Omega | c_\beta^\dagger | m \rangle \langle m | c_\alpha | \Omega \rangle}{z - (E_0 - E_m)} \quad (4.8)$$

$$G_{\alpha\beta}(z) = \sum_n \frac{Q_{\alpha n} Q_{\beta n}^*}{z - (E_n - E_0)} + \sum_m \frac{Q_{\beta m} Q_{\alpha m}^*}{z - (E_0 - E_m)} \quad (4.9)$$

Cette forme est appelée représentation de Lehmann. Les états $|n\rangle$ sont les états propres d'énergie ayant une particule de plus que le fondamental tandis que les $|m\rangle$ sont ceux ayant une particule de moins ; pour tous les autres états propres, l'élément de matrice est nul.

On voit donc que la fonction de Green est une somme de pôles situés sur l'axe réel. Chaque pôle est à une valeur de fréquence correspondant à l'énergie (par rapport à l'état fondamental) d'un état excité. Par construction, même si ces énergies sont positives, les pôles du côté positif de l'axe réel sont associés à l'ajout d'une particule et les pôles du côté négatif sont associés au retrait d'une particule. Le résidu à chaque pôle permet d'obtenir le recouvrement entre les états propres d'énergie et ceux auxquels une particule est ajoutée à l'état fondamental.

Cela amène naturellement à considérer la forme suivante, appelée représentation spectrale

$$G_{\alpha\beta}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{A_{\alpha\beta}(\omega)}{z - \omega} \quad (4.10)$$

où $A_{\alpha\beta}(\omega)$ n'est autre que la fonction spectrale (4.12) dans une base quelconque. À partir

de l'identité

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\omega + i\eta} = \delta(\omega) \quad (4.11)$$

on peut inversement obtenir la fonction spectrale à partir de la fonction de Green :

$$A_{\alpha\beta}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -2 \text{Im} G_{\alpha\beta}(\omega + i\eta) \quad (4.12)$$

La densité d'états peut être obtenue par

$$\rho(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} A_{\alpha\alpha}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{2}{N} \sum_{\alpha} \text{Im} G_{\alpha,\alpha}(\omega + i\eta) \quad (4.13)$$

Deuxièmement, la fonction de Green permet de calculer la valeur moyenne de n'importe quel opérateur à un corps

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\alpha,\beta} O_{\alpha,\beta} \langle \Omega | c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} | \Omega \rangle \quad (4.14)$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\alpha,\beta} O_{\alpha,\beta} \left(\sum_m \langle \Omega | c_{\beta}^{\dagger} | m \rangle \langle m | c_{\alpha} | \Omega \rangle \right) \quad (4.15)$$

L'expression entre parenthèses est la somme des résidus situés sur l'axe réel négatif de la fonction de Green (4.8). On peut donc utiliser le théorème des résidus pour trouver que

$$\langle \hat{O} \rangle = \oint_{C_{<}} \frac{dz}{2\pi i} \sum_{\alpha,\beta} O_{\alpha,\beta} G_{\alpha\beta}(z) \quad (4.16)$$

où le contour $C_{<}$ est le demi-plan gauche du plan complexe. On peut aussi montrer que cette expression se réduit à l'équation suivante, où $p > 0$

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{\alpha,\beta} \left[O_{\alpha,\beta} G_{\alpha\beta}(i\omega) - \frac{O_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha,\beta}}{i\omega - p} \right] \quad (4.17)$$

De la même façon, on peut obtenir la valeur moyenne d'opérateurs anormaux, tels que le paramètre d'ordre supraconducteur avec la fonction de Green anormale.

Troisièmement, et de façon remarquable, la fonction de Green permet d'obtenir la valeur de l'énergie (ou d'autres potentiels thermodynamiques) même lorsque celle-ci inclut des interactions à deux corps. Il existe pour cela plusieurs façons de procéder. À la section 4.2.3, on abordera une méthode qui utilise la fonctionnelle de Luttinger-Ward et sur laquelle se base la VCA.

4.1.3 Self-énergie

La fonction de Green d'un système sans interactions peut se trouver facilement puisqu'on sait que l'état fondamental est de forme (2.8). On peut montrer qu'elle est donnée par

$$G_{0,\alpha\beta}(z) = \left(\frac{1}{z - t} \right)_{\alpha\beta} \quad (4.18)$$

où $t_{\alpha\beta}$ sont les éléments de matrice de l'hamiltonien dans une base quelconque.

Dans le cas où il y a des interactions, la fonction de Green est beaucoup plus difficile à obtenir. Une méthode communément utilisée pour formuler des approximations est d'effectuer un développement de la fonction de Green en série de puissance de l'interaction et en fonction de la fonction de Green sans interaction. C'est la fameuse technique des diagrammes de Feynman. Il est toutefois risqué d'appliquer cette méthode directement pour obtenir la fonction de Green d'un système à plusieurs particules. Pour des raisons de convergence [25], les fonctions de Green obtenues par un développement en série à n'importe quel ordre fini ne respectent pas toutes les propriétés énoncées à la section précédente et peuvent violer des lois de conservation.

Une façon plus rigoureuse de procéder est d'exprimer la fonction de Green d'un système avec interaction sous la forme suivante

$$G_{\alpha\beta}(z) = \left(\frac{1}{z - t - \Sigma(z)} \right)_{\alpha\beta} \quad (4.19)$$

Cette relation, appelée équation de Dyson définit la self-énergie $\Sigma_{\alpha\beta}(z)$. Il est important de noter que la self-énergie ne s'obtient pas simplement à partir de l'interaction. C'est plutôt une quantité dans laquelle toute l'information associée à la diffusion d'une particule due à l'interaction est contenue. On peut montrer que la self-énergie peut s'exprimer en termes de diagrammes de Feynman et possède une représentation de Lehmann similaire à celle de la fonction de Green.

$$\Sigma_{\alpha\beta}(z) = \Sigma_{\alpha\beta}^{\infty} + \sum_r \frac{S_{\alpha r} S_{\beta r}^*}{z - \sigma_r} \quad (4.20)$$

Il est clair que connaître la self-énergie est équivalent à connaître la partie non triviale de la fonction de Green. On peut donc en principe travailler avec l'une ou l'autre de ces fonctions. L'idée derrière la plupart des méthodes en problème à N-corps est de faire une approximation sur la self-énergie plutôt que la fonction de Green. En effet, l'avantage de la self-énergie est que même en considérant cette dernière à un ordre fini, on obtient une

fonction de Green à un ordre infini. La structure analytique de la fonction de Green est ainsi préservée et plusieurs pathologies peuvent être évitées. Les méthodes d'amas quantique ne font pas exception et sont formulées en termes de la self-énergie.

4.2 Méthodes de calcul sur amas

Dans cette section, on utilisera souvent la notation matricielle \mathbf{G} pour la fonction de Green, où la dépendance en fréquence de la fonction de Green est incluse implicitement. $\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}$ désigne la fonction de Green associée à un hamiltonien de terme à un corps \mathbf{t} et d'interaction \mathbf{U} . On définit aussi la trace fonctionnelle comme $\text{Tr}(\mathbf{A}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{\alpha} A_{\alpha\alpha}(\omega)$.

4.2.1 Théorie des perturbations sur amas (CPT)

Les méthodes de calcul sur amas sont basées sur le constat qu'il est possible de trouver l'état fondamental d'un système de faible taille, comme le montre le tableau 4.1. La stratégie est de diviser le système original en amas, chacun comportant un nombre réduit d'orbitales.

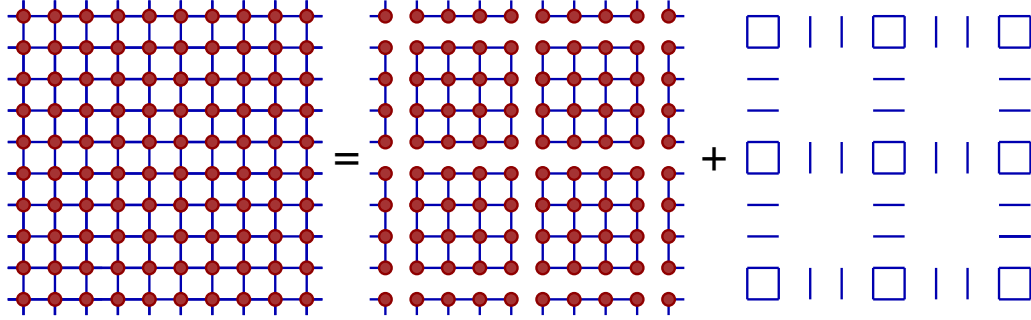


Figure 4.1 Schéma de la décomposition du système original (\mathbf{t}) en un système de référence (\mathbf{t}') et en sauts entre amas (\mathbf{V}) [59].

On considère d'abord l'hamiltonien du système exprimé comme

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\mathbf{t}) + \hat{H}_1(\mathbf{U}) \quad (4.21)$$

où $\hat{H}_0(\mathbf{t})$ est la partie sans interaction qui dépend de la matrice de saut et \hat{H}_1 est une interaction locale (telle que l'interaction de Hubbard et de Hund du modèle avec lequel on travaille).

On définit ensuite un *système de référence* qui est la somme des hamiltoniens de chaque amas i :

$$\hat{H}' = \sum_i \hat{H}^{(i)} = \hat{H}_0(\mathbf{t}') + \hat{H}_1(\mathbf{U}) \quad (4.22)$$

Toutes les quantités primées sont définies dans le système de référence. On a $\mathbf{t} = \mathbf{t}' + \mathbf{V}$, \mathbf{V} contenant les sauts entre amas. Puisque l'interaction est locale, elle n'est pas affectée par le découpage en amas et reste la même dans le système de référence.

Le système de référence \hat{H}' est résolu en trouvant l'état fondamental de l'amas par diagonalisation exacte. On utilise ensuite (4.1) pour trouver sa fonction de Green $\mathbf{G}_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}$. Ce serait cependant une approximation terrible de s'en tenir à cette fonction de Green, puisque cela reviendrait à remplacer le système complet par l'amas. La différence de taille entre les deux systèmes leur donne des caractéristiques très différentes qui invalident cette approximation.

La théorie des perturbations sur amas (CPT) consiste plutôt à approximer la self-énergie du système à original par celle du système de référence. L'équation de Dyson (4.19) permet d'extraire la self-énergie du système de référence de sa fonction de Green. On se convainc facilement que self-énergie est une somme directe des self-énergies de chaque amas

$$(\Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}) = \begin{pmatrix} \Sigma^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \Sigma^{(2)} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \Sigma^{(n)} \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

La fonction de Green de la CPT est donc

$$\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}^{\text{cpt}} = \frac{1}{\mathbf{G}_{\mathbf{t},0}^{-1} - \Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}} \quad (4.24)$$

La supposition principale de cette méthode et de ses extensions est qu'il est acceptable de prendre en compte les corrélations de façon locale seulement ; la précision de l'approximation est contrôlée par la taille de l'amas considéré. Le grand avantage de cette approche pour les systèmes fortement corrélés est que le système de référence possède exactement la même interaction que le système original. Il n'y a donc pas de factorisation de l'interaction comme dans les méthodes de champ moyen. Cette approximation est aussi exacte dans la limite $\mathbf{U} \rightarrow 0$ (la self-énergie est nulle) et $\mathbf{t} \rightarrow 0$ (les self-énergies du système original et du système de référence sont égales).

La CPT peut aussi être formulée différemment en remarquant que $\mathbf{G}_{\mathbf{t},0}^{-1} = z - \mathbf{t}' - \mathbf{V}$:

$$\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}^{\text{cpt}} = \frac{1}{\mathbf{G}_{\mathbf{t}',\mathbf{U}} - \mathbf{V}} \quad (4.25)$$

Sous cette forme, on obtient la fonction de Green par une perturbation à couplage fort par \mathbf{V} de la fonction de Green du système de référence, d'où le nom de la méthode [60]. Cette équation est celle qui est utilisée en pratique puisqu'elle permet d'éviter l'étape supplémentaire du calcul de la self-énergie.

Finalement, il est important de souligner une limite essentielle de la CPT. Comme on l'avait mentionné au chapitre 3, la brisure de symétrie spontanée est un phénomène qui émerge dans la limite thermodynamique. Puisque la self-énergie de la CPT se base sur la solution d'un amas fini, elle ne peut pas manifester de brisure de symétrie. La CPT est donc inappropriée pour décrire la supraconductivité. On l'utilisera dans ce projet seulement pour décrire les propriétés de la phase normale du modèle.

4.2.2 Fonctionnelle de la self-énergie

Un cadre général pour effectuer des approximations sur la fonction de Green et qui permet de palier l'inconvénient de la CPT est fourni par la théorie de la fonctionnelle de la self-énergie ou fonctionnelle de Potthoff [59,61]. Cette théorie s'appuie fondamentalement sur la quantité $\Phi_{\mathbf{U}}[\mathbf{G}]$, appelée fonctionnelle de Luttinger-Ward (LW). On ne s'intéressera pas particulièrement à cette dernière, il suffit donc d'accepter qu'elle possède les propriétés suivantes, dont la démonstration peut-être faite par des méthodes diagrammatiques :

1. À un hamiltonien, on associe une fonctionnelle de LW, $\Phi_{\mathbf{U}}[\mathbf{G}]$. C'est une fonction qui prend en argument une fonction de Green quelconque et qui donne un nombre.
2. La fonctionnelle de LW $\Phi_{\mathbf{U}}[\mathbf{G}]$ dépend uniquement du paramètre d'interaction \mathbf{U} de l'hamiltonien. Ainsi, deux systèmes avec la même interaction, mais des termes à un corps différents sont décrits par la même fonctionnelle. On désigne souvent cette propriété comme l'«universalité» de la fonctionnelle de LW.
3. La valeur de $\Phi_{\mathbf{U}}[\mathbf{G}]$ n'a aucun sens physique particulier sauf lorsqu'on l'évalue pour une fonction de Green associée à l'interaction \mathbf{U} . On dit alors qu'on évalue la fonctionnelle de Luttinger-Ward à une valeur physique. La valeur de $\Phi_{\mathbf{U}}[\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}]$ est reliée au grand potentiel du système $\Omega = \langle \hat{H} \rangle - \mu \langle \hat{N} \rangle$ par

$$\Omega = \Omega_{\mathbf{t},\mathbf{U}}[\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}] = \Phi_{\mathbf{U}}[\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}] - \text{Tr} \left(\left(\mathbf{G}_{0,\mathbf{t}}^{-1} - \mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}^{-1} \right) \mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}} \right) - \text{Tr} (\ln \mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}) \quad (4.26)$$

4. La dérivée fonctionnelle de la fonctionnelle de LW évaluée à une valeur physique est égale à la self-énergie associée :

$$\left. \frac{\delta \Phi_{\mathbf{U}} [\mathbf{G}]}{\delta \mathbf{G}} \right|_{\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}} = \Sigma_{\mathbf{U}} [\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}] = \Sigma_{\mathbf{t},\mathbf{U}} \quad (4.27)$$

5. La transformée de Legendre de la fonctionnelle de LW définit une autre fonctionnelle $F_{\mathbf{U}} [\Sigma]$ (aussi dépendante de \mathbf{U} seulement) :

$$F_{\mathbf{U}} [\Sigma] = \Phi_{\mathbf{U}} [\mathbf{G}] - \text{Tr} (\Sigma \mathbf{G}) \quad (4.28)$$

On note que la propriété (4.27) fournit une relation indépendante de l'équation de Dyson entre la fonction de Green et la self-énergie. On pourrait donc en principe résoudre ce système de deux équations pour obtenir la fonction de Green exacte. Malheureusement, la forme exacte de la fonctionnelle de LW est inconnue et trop compliquée pour être calculée explicitement. Il reste que ses propriétés permettent de définir la *fonctionnelle de self-énergie* :

$$\Omega_{\mathbf{t},\mathbf{U}} [\Sigma] = F_{\mathbf{U}} [\Sigma] - \text{Tr} \left(\ln \left(-\mathbf{G}_{0,\mathbf{t}}^{-1} + \Sigma \right) \right) \quad (4.29)$$

Cette fonctionnelle est obtenue en utilisant la propriété 5 pour exprimer (4.26) en fonction de la self-énergie.

Par la propriété 3, on déduit donc que la fonctionnelle de self-énergie évaluée à une valeur physique est égale au grand potentiel Ω . De plus, par la propriété 4, la dérivée de la fonctionnelle de self-énergie évaluée à une valeur physique est nulle

$$\left. \frac{\delta \Omega_{\mathbf{t},\mathbf{U}} [\Sigma]}{\delta \Sigma} \right|_{\Sigma_{\mathbf{t},\mathbf{U}}} = 0 \quad (4.30)$$

La fonctionnelle de self-énergie est donc stationnaire à la valeur de self-énergie physique. On s'appuiera sur ce principe variationnel général, qui permet de trouver la self-énergie associée à un hamiltonien donné. Cependant, la forme explicite de $\Omega_{\mathbf{t},\mathbf{U}} [\Sigma]$ étant inconnue (puisque $F_{\mathbf{U}} [\Sigma]$ et $\Phi_{\mathbf{U}} [\mathbf{G}]$ sont inconnues), il faut s'appuyer sur des approximations.

Potthoff classe les méthodes d'approximations en trois types, qui forment une hiérarchie. Le type I consiste à simplifier l'équation différentielle (4.30) de façon à pouvoir déterminer la self-énergie physique. Ce sont les approximations les plus questionnables puisqu'elles peuvent engendrer des incohérences ou des violations de lois de conservation. Le type II approxime la fonctionnelle de self-énergie, habituellement de façon perturbative, de façon à pouvoir résoudre l'équation (4.30). Ces approximations dites auto cohérentes sont une amélioration par rapport au type I puisqu'elles respectent la plupart des lois de conservation. Finalement,

le type III consiste à garder la fonctionnelle de self-énergie intacte, mais à restreindre le domaine dans lequel on cherche la solution de (4.30). Selon Potthoff, les approximations de cette dernière classe devraient être préférées aux autres puisqu'elles sont non seulement auto cohérentes, mais aussi non perturbatives. Elles peuvent aussi être améliorées de façon systématique en augmentant la taille du domaine considéré.

4.2.3 Approximation de l'amas variationnel (VCA)

Grâce à ces considérations, on peut maintenant introduire l'approximation de l'amas variationnel (VCA) comme une approximation de type III. Le domaine considéré pour la fonctionnelle de Potthoff est celui des self-énergies associées à un système de référence d'amas découplés \hat{H}' similaire à celui de la CPT. Dans ce cas, le système de référence peut avoir des opérateurs à un corps d'amas \mathbf{t}' différents de ceux du système original \mathbf{t} tout en gardant la même interaction. La fonctionnelle de Potthoff *du système original* évaluée dans le sous-espace des self-énergies de systèmes de référence $\Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}$ est

$$\Omega_{\mathbf{t},\mathbf{U}} [\Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}] = F_{\mathbf{U}} [\Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}] - \text{Tr} \left(\ln \left(-\mathbf{G}_{0,\mathbf{t}}^{-1} + \Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}} \right) \right) \quad (4.31)$$

On peut trouver la valeur exacte de la fonctionnelle dans ce sous-espace. On utilise pour cela le fait que la fonctionnelle *du système de référence* évaluée à sa self-énergie physique est égale au grand potentiel du système de référence, qui peut être calculé à partir de l'état fondamental

$$\Omega' = \Omega_{\mathbf{t}',\mathbf{U}} [\Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}] = F_{\mathbf{U}} [\Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}] - \text{Tr} \left(\ln \left(-\mathbf{G}_{0,\mathbf{t}'}^{-1} + \Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}} \right) \right) \quad (4.32)$$

Cela permet de remplacer $F_{\mathbf{U}} [\Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}]$ dans l'équation (4.31) pour obtenir

$$\Omega_{\mathbf{t},\mathbf{U}} [\Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}] = \Omega' + \text{Tr} \left(\ln \left(-\mathbf{G}_{0,\mathbf{t}'}^{-1} + \Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}} \right) \right) - \text{Tr} \left(\ln \left(-\mathbf{G}_{0,\mathbf{t}}^{-1} + \Sigma_{\mathbf{t}',\mathbf{U}} \right) \right) \quad (4.33)$$

Puisqu'en pratique il est plus simple de travailler avec la fonction de Green du système de référence qu'avec sa self-énergie, on utilise l'équation de Dyson et l'équation de la CPT (4.25) pour avoir

$$\Omega_{\mathbf{t},\mathbf{U}} [\mathbf{G}_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}] = \Omega' - \text{Tr} \left(\ln (1 - \mathbf{V}\mathbf{G}_{\mathbf{t}',\mathbf{U}}) \right) \quad (4.34)$$

Cette quantité est accessible avec seulement l'état fondamental du système de référence.

D'après le principe variationnel (4.30), la valeur optimale de \mathbf{t}' est donnée par

$$\left. \frac{\partial \Omega_{\mathbf{t}, \mathbf{U}} [\mathbf{G}_{\mathbf{t}', \mathbf{U}}]}{\partial \mathbf{t}'} \right|_{\mathbf{t}'_{opt}} = 0 \quad (4.35)$$

La VCA est donc l'extension directe de la CPT, où l'idée est de chercher le meilleur système de référence pour décrire le système complet.

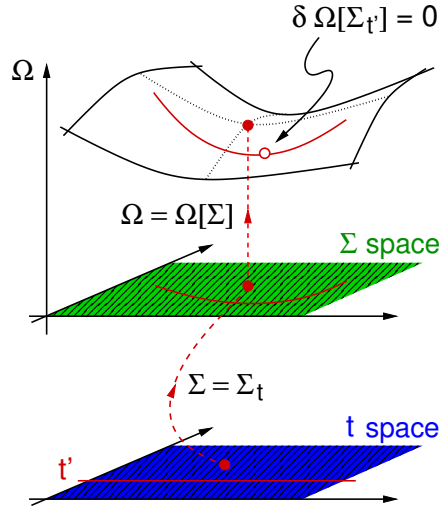


Figure 4.2 La fonctionnelle de Pottthoff est stationnaire à la self-énergie énergie physique du système $\Sigma_{\mathbf{t}, \mathbf{U}}$ (point rouge solide). L'espace complet des self-énergies est cependant inaccessible, on se restreint donc au sous-espace des self-énergies de système de référence $\Sigma_{\mathbf{t}', \mathbf{U}}$. Cet espace est paramétrisé par \mathbf{t}' , les opérateurs à un corps de système de référence. On cherchera à optimiser la fonctionnelle de Pottthoff selon une direction particulière de cet espace (ligne rouge solide), ce qui donnera lieu à une solution approximative (point rouge ouvert) [59].

On ne cherchera cependant pas à optimiser la valeur de tous les opérateurs à un corps du système de référence. Ce serait en principe souhaitable, mais l'optimisation dans tout l'espace des \mathbf{t}' est une procédure trop lourde. Puisqu'on s'intéresse particulièrement aux brisures de symétrie, l'approche sera d'ajouter au système de référence de la CPT un opérateur à un corps Δ' appelé champ de Weiss, qui brise la symétrie à laquelle on s'intéresse. La valeur optimale du champ de Weiss est alors obtenue lorsque la dérivée de la fonctionnelle de Pottthoff par rapport aux à la valeur de cet opérateur est nulle

$$\left. \frac{\partial \Omega_{\mathbf{t}, \mathbf{U}} [\mathbf{G}_{\mathbf{t}' + \Delta', \mathbf{U}}]}{\partial \Delta'} \right|_{\Delta'_{opt}} = 0 \quad (4.36)$$

Les propriétés du modèle à la solution, dont le paramètre d'ordre associé à la symétrie brisée, peuvent être obtenues à partir de la fonction de Green

$$\mathbf{G}_{\mathbf{t},\mathbf{U}}^{\text{vca}} = \frac{1}{\mathbf{G}_{\mathbf{t}'+\Delta'_{\text{opt}},\mathbf{U}} + \mathbf{V}} \quad (4.37)$$

La VCA fournit aussi une approximation du grand potentiel, donnée par la valeur optimale de la fonctionnelle $\Omega = \Omega_{\mathbf{t},\mathbf{U}} [\mathbf{G}_{\mathbf{t}'+\Delta'_{\text{opt}},\mathbf{U}}]$.

4.3 Implémentation pratique

Les calculs pour ce projet ont été réalisés grâce à la librairie QCM écrite par le professeur David Sénéchal en C++ et pour lequel une interface Python est disponible. Elle permet d'utiliser toutes les méthodes d'amas décrites précédemment. Pour des détails sur le fonctionnement du programme, le lecteur est prié de consulter l'article [57] et la documentation.

4.3.1 Amas

L'amas utilisé comporte 12 orbitales (figure 4.3). C'est un amas carré de quatre sites (positions dans le réseau) puisque le modèle comporte trois orbitales par site. Ce choix d'amas est d'abord justifié par le fait qu'il est essentiel d'inclure toutes les trois orbitales dans le même amas pour conserver l'interaction de Hund intacte. Le nombre d'orbitales dans l'amas doit donc être un multiple de trois. De plus, un amas carré a l'avantage d'avoir la même symétrie que le réseau tétragonal original. Ce serait aussi trivialement le cas pour un amas d'un site, mais il est inconcevable d'utiliser ce genre d'amas pour la VCA puisque cela restreindrait trop le type opérateurs d'ordre Δ' pouvant être ajouté. L'amas de 12 orbitales est donc l'amas de taille minimale pouvant satisfaire raisonnablement aux contraintes. L'état fondamental de l'amas est obtenu par diagonalisation exacte. Pour un amas de 12 sites, c'est une procédure assez longue. Il serait donc difficilement concevable d'améliorer l'approximation en utilisant des amas plus grands sans avoir un temps de calcul monumental.

Dans QCM, il est possible d'accélérer la diagonalisation et le calcul de la fonction de Green de l'amas en spécifiant les secteurs de l'espace de Hilbert dans lesquels la solution devrait être cherchée, c'est-à-dire les représentations irréductibles du groupe de symétries de l'amas.

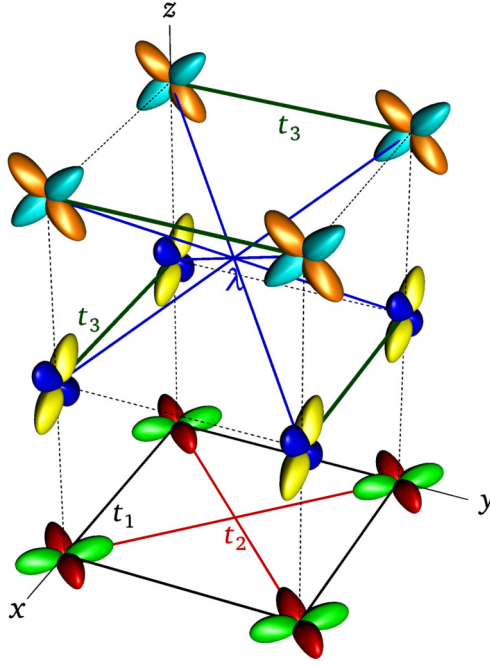


Figure 4.3 Amas de 12 orbitales utilisé pour la VCA

4.3.2 Supraconductivité

Pour la VCA, les opérateurs d'ordre Δ' qui sont ajoutés individuellement à l'amas pour tester les différents types de supraconductivité sont énumérés dans l'annexe B. Les opérateurs identifiés par un point vert ont été utilisés. Ceux identifiés par un point rouge ne peuvent pas être implémentés avec la VCA en utilisant un amas 2×2 puisqu'ils s'étendent sur des liens qui débordent de l'amas. Les opérateurs identifiés par un point jaune ont été jugés comme moins prioritaires parce que le modèle ne comprend pas de terme de saut sur les liens associés et qu'on présume, pour cette raison, qu'une paire de Cooper a moins de chance de se former sur de tels liens.

Les étapes pour le calcul de VCA sont les suivantes :

1. Pour chaque opérateur, trouver la ou les valeurs optimales Δ'_{opt} correspondant à des extrema ou à des cols de la fonctionnelle de Potthoff. Pour la supraconductivité, l'état normal donné par une valeur nulle de champ de Weiss est toujours un extremum trivial puisque la fonctionnelle de Potthoff est symétrique par rapport à la phase de l'opérateur d'ordre.

L'algorithme de quasi-Newton est utilisé pour trouver les solutions. Le temps de convergence de l'algorithme dépend en grande partie du point de départ sélectionné. Il est donc avisé de faire un graphique de la fonctionnelle de Potthoff pour quelques

points afin d'identifier un point de départ à proximité d'un extremum. Le graphique de la fonctionnelle de self-énergie peut aussi révéler s'il y a des discontinuités dans la fonctionnelle de Potthoff qui nuiront au calcul. Ces discontinuités sont principalement dues au fait qu'en modifiant la valeur du champ de Weiss, on peut provoquer un changement du secteur de symétrie de l'état fondamental, par exemple passer à une projection de spin S_z différente ou à une représentation irréductible de l'état fondamental de l'amas différente.

2. Calculer les propriétés du modèle aux extremums : les valeurs moyennes des opérateurs à un corps, le paramètre d'ordre et la valeur de Ω . Lorsqu'il y a plusieurs extremums, on peut les associer à différentes phases potentielles du modèle. D'après ce qu'on avait expliqué au chapitre 3, la différence entre le grand potentiel de la phase normale et des phases supraconductrices peut être interprétée comme une énergie de condensation. À μ constant, on considère que la phase la plus stable est celle pour laquelle valeur de Ω est la plus petite.
3. Il est important de s'attarder à la valeur de n pour chaque solution puisqu'on s'intéresse au modèle à n constant et non à μ constant. L'ajout du champ de Weiss va en général faire différer n de la valeur physique égale à 4 par site. Si c'est le cas, on modifie μ et on reprend la procédure d'optimisation jusqu'à obtenir la valeur physique. Il est possible qu'en modifiant μ , l'extremum de la fonctionnelle de Potthoff disparaisse, ce qui fait qu'on doit rejeter la solution.
4. Puisque les différentes solutions ne sont plus à la même valeur de μ , on ne peut pas les comparer par leurs valeurs de Ω . La fonction à utiliser à n constant est l'énergie $E = \Omega + \mu N$.

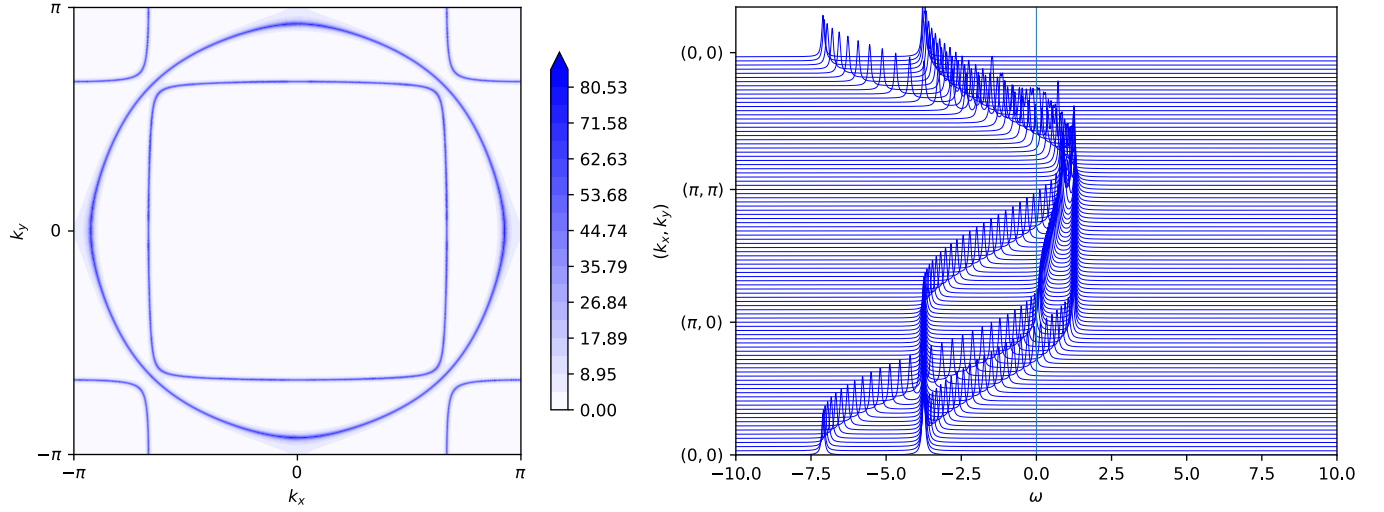
Résultats

5.1 Phase normale

On s'intéresse pour commencer à la phase normale du modèle pour savoir dans quelle mesure cette dernière correspond aux données expérimentales sur le Sr_2RuO_4 . On analyse pour cela le poids spectral du modèle tel qu'obtenu par la CPT. Une valeur de $\eta = 0.05$ (équation (4.12)) est choisie de façon à obtenir un élargissement lorentzien visible. On additionne aussi les contributions des différentes orbitales et polarisations de spin, pour avoir $A(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{n,\sigma} A_{n,\sigma}(\mathbf{k}, \omega)$. D'une part, on présente la fonction spectrale avec en ordonnée les vecteurs d'onde \mathbf{k} pris selon un parcours triangulaire dans la première zone de Brillouin et en abscisse la fréquence. On présente aussi le poids spectral à l'énergie de Fermi dans la première zone de Brillouin de façon à représenter l'équivalent des résultats d'ARPES. La valeur absolue du poids spectral dans ces derniers graphiques n'a pas d'importance.

Il est premièrement utile de considérer le cas sans interaction, qui servira de référence. Lorsque $U = 0$, la CPT coïncide avec la solution exacte. La figure 5.1a présente donc la surface de Fermi et la figure 5.1b la structure de bandes. Cette surface de Fermi est en accord avec celle de la DFT 2.2a, ce qui n'est pas surprenant puisque les paramètres du modèle ont été choisis pour y correspondre. La structure de bandes a aussi une allure similaire à celle prédite par la DFT en 2.1.

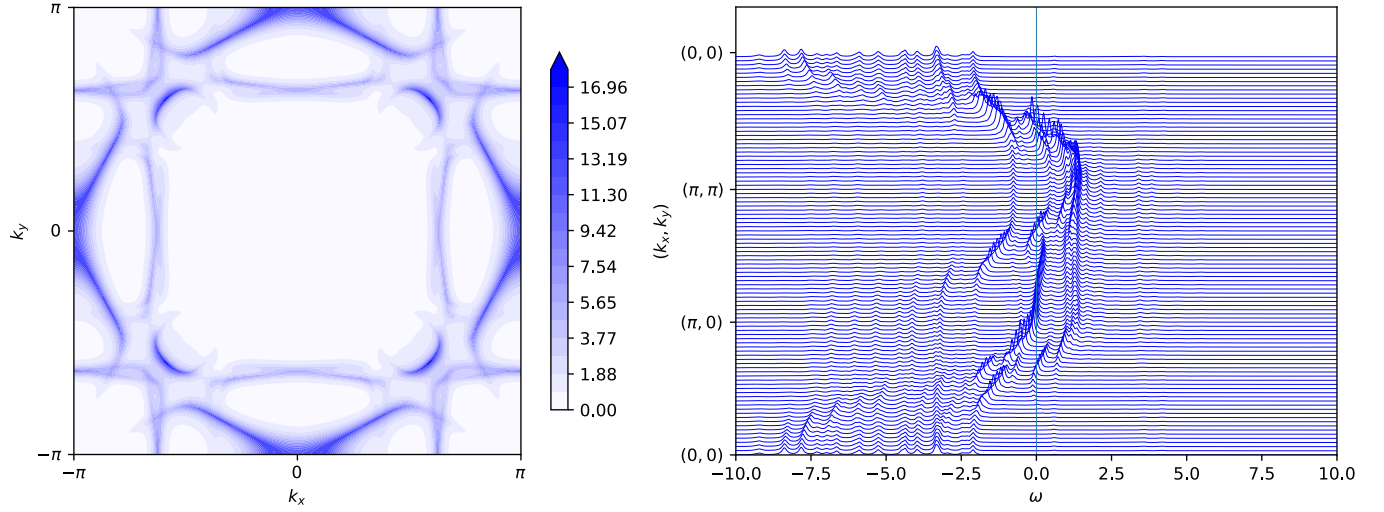
On constate qu'en présence d'interactions, l'allure du poids spectral est significativement modifiée. On s'intéresse d'abord au cas à $U = 4$. La figure 5.2a montre la surface de Fermi renormalisée par les interactions. Il faut tout d'abord noter que la fonction spectrale obtenue par la CPT brise en partie l'invariance sous translation du modèle à cause de la division en amas. Cela peut expliquer en partie les structures « fantomatiques », qui

(a) Surface de Fermi du modèle à $U = 0$ (b) Structure de bande du modèle à $U = 0$ **Figure 5.1** Poids spectral du modèle à $U = 0$

apparaissent principalement sur les bords de la zone de Brillouin du super-réseau. Elles sont une conséquence typique de la brisure de symétrie de translation et ne devraient donc pas susciter trop d'inquiétude. Ensuite, on constate qu'aux points de la zone de Brillouin où il y a sans interaction un rapprochement des bandes, il y a un évitement à $U = 4$. Cela laisse penser qu'il y a un couplage fort entre les bandes. Cependant, cet effet n'est pas observé dans les résultats d'ARPES. Il est donc possible qu'il soit dû au fait que la CPT ait tendance à surestimer les effets de l'interaction sur un petit amas. On pourrait dire autrement que la CPT sous-estime les termes de saut puisque pour un amas 2×2 , environ de la moitié des liens ne sont pas inclus dans la diagonalisation exacte de l'amas alors que l'interaction l'est toujours complètement.

La fonction spectrale 5.2b montre que les interactions causent une perte de cohérence significative. Cela confirme les corrélations importantes dues au couplage de Hund. On a pris $\eta = 0.05 + 0.1|\omega|$ pour accentuer l'étalement des pics secondaires loin du niveau de Fermi.

Dans le cas à $U = 6$, le poids spectral est modifié de façon encore plus significative. Comme on peut le voir à la figure 5.3b, la principale différence par rapport à $U = 4$ semble être qu'il y a ouverture d'un gap plus prononcé pour les bandes α et β près du niveau de Fermi. Le poids spectral de ces bandes est donc repoussé au-dessus du niveau de Fermi. Cela explique qu'à la figure 5.3a, on a seulement le poids spectral de la bande γ . Le niveau de Fermi arrive aussi directement à la singularité de Van Hove de la bande γ ce qui explique que son poids spectral semble diffus. Les effets dus à la taille de l'amas sont aussi plus



(a) Fonction spectrale au niveau de Fermi du modèle à $U = 4$

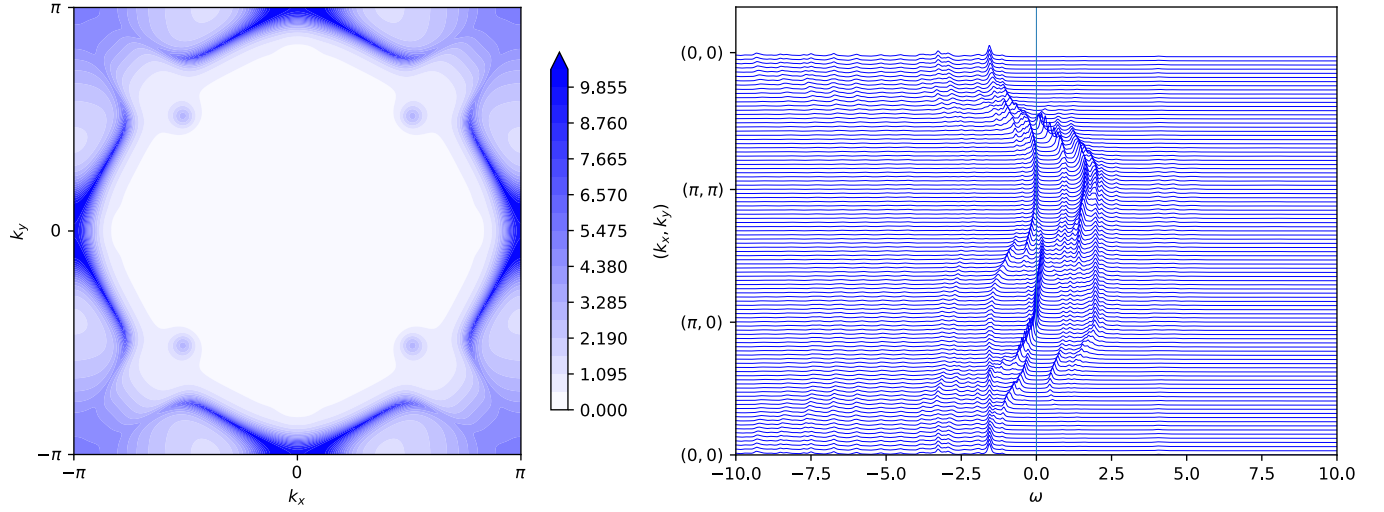
(b) Fonction spectrale du modèle à $U = 4$

Figure 5.2 Poids spectral du modèle à $U = 4$

visibles. Ce sont les quatre points qui sont directement reliés par les vecteurs réciproques du super-réseau $(\pi, 0)$ et $(0, \pi)$.

À cause du gap des bandes α et β , l'allure du poids spectral au niveau de Fermi à $U = 6$ diffère fortement des résultats d'ARPES. La validité du modèle à $U = 6$ doit donc être remise en cause. Il est cependant difficile d'identifier la cause exacte de cette divergence. Comme pour le cas $U = 4$, une partie est probablement due à la CPT. On sait aussi que compte tenu des données sur le matériau, une valeur de $U = 6$ ne semble pas trop exagérée. Il est possible que les paramètres à un corps soient la cause du problème puisqu'ils ont été choisis pour faire correspondre les données d'ARPES et la surface de Fermi sans interaction. On a donc des termes de saut sans interaction qui prennent déjà en compte la renormalisation due aux interactions. Il semble donc qu'ajouter l'interaction à ces mêmes termes de saut prend en compte l'interaction deux fois. Pour utiliser des valeurs de U élevées, il faudrait donc considérer des paramètres de saut non renormalisés. Cela pourrait être l'objet d'une autre étude. Il pourrait aussi être intéressant d'analyser plus en profondeur la limite à $U \rightarrow \infty$ de ce modèle.

Les résultats de VCA à $U = 6$ devront donc être pris avec précaution. Par contre, puisque la supraconductivité est un effet moyen autour du niveau de Fermi, on peut supposer que les résultats ont tout de même une certaine validité même pour un modèle dont les particularités de la fonction spectrale ne correspondent pas à l'expérience.



(a) Fonction spectrale au niveau de Fermi du modèle à $U = 6$

(b) Fonction spectrale du modèle à $U = 6$

Figure 5.3 Poids spectral du modèle à $U = 6$

5.2 Supraconductivité

5.2.1 Noeuds du gap supraconducteur

À l'annexe C, on montre les graphiques du poids spectral à $\omega = 0$ associé aux opérateurs supraconducteurs étudiés. Comme expliqué dans la section 3.4.3, ces graphiques permettent de voir les noeuds du le gap supraconducteur.

Certaines conclusions en ce qui a trait à la phénoménologie de supraconductivité interorbitale peuvent être tirées de ces graphiques. Premièrement, une supraconductivité seulement interorbitale est associée à une *absence* de gap supraconducteur. Dans certains cas, il n'y a aucun effet sur la surface de Fermi originelle, dans d'autres il y a perte ou une reconfiguration du poids spectral à la rencontre des bandes α et β . Cela veut dire qu'expérimentalement, la quantité de quasi-particules qui peuvent être excitées devrait être semblable à celle de la phase normale. Ce n'est cependant pas ce qui a été observé dans le Sr_2RuO_4 .

Deuxièmement, la combinaison d'une supraconductivité intraorbitale et interorbitale peut donner lieu à des noeuds non triviaux. Ainsi, dans le cas d'une supraconductivité de type A_{1g} , $E_u(1,0)$ ou $E_u(1,1)$, la supraconductivité interorbitale ajoute des noeuds au gap. Finalement, on note que le couplage spin-orbite ouvre la porte à plus de combinaison intra-inter en réduisant le nombre de représentations irréductibles. Cela pourrait éventuellement

amener à des structures nodales plus exotiques.

5.2.2 Comparaison des solutions obtenues en VCA

On se penche maintenant sur le coeur du projet, la comparaison des ordres supraconducteurs grâce à la VCA. Parmi les ordres possibles présentés à l'annexe B, ceux indiqués par un point vert ont été testés.

Les tableaux 5.1 et 5.2 présentent les ordres pour lesquels des solutions non triviales ont été trouvées avec la VCA à $U = 4$ et $U = 6$. La colonne E donne la valeur de l'énergie à chaque solution. L'incertitude est causée par la déviation de la densité électronique $\langle \hat{n} \rangle$ à la solution par rapport à la valeur physique. La colonne Ω_{cond} est l'énergie de condensation donnée par $\Omega_{opt} - \Omega_{normal}$ à μ_{opt} . La colonne Δ donne la valeur du paramètre d'ordre supraconducteur associé à la solution. La colonne Δ'_{opt} donne la valeur optimale du champ de Weiss pour laquelle la solution a été obtenue. La colonne μ_{opt} donne la valeur de μ permettant d'obtenir le remplissage électronique physique à la solution.

Ordre	Spin	Caractère D_{4h}	E	Ω_{cond}	Δ	Δ'_{opt}	μ_{opt}
$\hat{\mathbf{d}}_z \hat{\mathbf{c}}_z$	Triplet	A_{2g}	4.09 ± 0.01	0,53	0.216	0,623	13,013
$\hat{\mathbf{c}}_z (xy^2 + x^2y)$	Singulet	E_u	4.17 ± 0.02	0.47	-0.020	0,479	13,142
$\hat{\mathbf{a}}_x y^2 + \hat{\mathbf{a}}_y x^2$	Singulet	A_{1g}	4.21 ± 0.02	0,35	0.137	0,569	12,575
$\hat{\mathbf{a}}_x y^2 - \hat{\mathbf{a}}_y x^2$	Singulet	B_{1g}	4.290 ± 0.001	0,25	0.115	0,558	12,457
$\hat{\mathbf{b}}_z xy$	Singulet	A_{1g}	4.3 ± 0.02	0.36	-0.020	0,511	12,780

Table 5.1 Ordres supraconducteurs ayant donné des solutions en VCA à $U = 4$

À $U = 4$, la solution de plus basse énergie est celle associée au paramètre d'ordre $\hat{\mathbf{c}}_z$. C'est aussi celle possédant la plus grande énergie de condensation. On note que pour certains paramètres d'ordre il y a une légère contradiction entre le classement donné par l'énergie de condensation et l'énergie minimale. Il est préférable d'utiliser la valeur de l'énergie E pour le classement des solutions. En effet, l'énergie de condensation dépend du grand potentiel Ω_{normal} pour la valeur μ_{opt} qui ne correspond pas au remplissage physique.

À $U = 6$, la solution de plus basse énergie et possédant la plus grande énergie de condensation est celle associée au paramètre d'ordre $\hat{\mathbf{a}}_x y^2 + \hat{\mathbf{a}}_y x^2$.

Ordre	Spin	Caractère D_{4h}	E	Ω_{cond}	Δ	Δ'_{opt}	μ_{opt}
$\hat{\mathbf{a}}_x y^2 + \hat{\mathbf{a}}_y x^2$	Singulet	A_{1g}	$7,611 \pm 0,006$	0,13	0.078	1,02	17
$\hat{\mathbf{a}}_x y$	Singulet	E_u	$7,67 \pm 0,07$	0,00	-0.090	1,19	17
$\hat{\mathbf{a}}_z y$	Singulet	E_u	$7,72 \pm 0,03$	0,04	-0.051	1,01	17,17

Table 5.2 Ordres supraconducteurs ayant donné des solutions en VCA à $U = 6$

5.2.3 Discussion

On commence par discuter les résultats à $U = 4$. Il est d'abord instructif de s'intéresser à certains des ordres n'ayant pas donné lieu à des solutions. Pour six d'entre eux, une solution a été trouvée à la première itération avec la valeur μ originale du modèle. Cependant, ces solutions ont disparu en optimisant μ pour obtenir la valeur physique du remplissage. Cela suggère que la supraconductivité du ruthénate de strontium pourrait dépendre fortement du dopage.

Pour les solutions obtenues, un premier constat est que le paramètre d'ordre le plus suggéré dans la littérature sur le ruthénate de strontium, soit $\hat{\mathbf{a}}_z (x + iy)$, ne fait pas partie des solutions obtenues. En fait, aucune des solutions n'apparaît dans l'orbitale xy (bande γ), qui a concentré la majorité des premières hypothèses sur la supraconductivité du Sr_2RuO_4 . La bande γ a pourtant un caractère bidimensionnel et prise indépendamment, elle ressemble à un modèle de Hubbard de type cuprates. Le fait qu'elle ne manifeste pas de supraconductivité en VCA est une autre raison de considérer que les effets dus aux orbitales multiples sont très importants.

Les solutions obtenues sont pour une supraconductivité dans les orbitales xz et yz . Cela est conforme à ce que la majorité des études théoriques récentes sur le Sr_2RuO_4 suggèrent. Parmi les solutions, trois appartiennent à la représentation irréductible A_{1g} (type s étendu) et deux à la représentation B_{1g} (type d). Les solutions qui appartiennent à la même représentation peuvent en principe être combinées pour donner une solution d'énergie inférieure, ce qui serait une avenue à explorer. On note aussi que la solution de type s étendu a toujours une énergie inférieure à son équivalent de type d .

En ce qui concerne la solution de plus basse énergie obtenue, soit $\hat{\mathbf{c}}_z$, c'est un ordre de type interorbital. Ce type de paramètre d'ordre n'est que peu décrit dans la littérature. Dans les travaux précédents, ce type de solution a été exclu a priori avec le plus souvent l'argument que la supraconductivité apparie des électrons de vecteur d'onde opposé et que les régions de l'espace réciproque où cela peut se produire entre différentes orbitales sont

réduites. Même si cet argument est raisonnable, on peut aussi justifier une supraconductivité interorbitale par le fait que l'interaction de Hund joue le rôle majeur dans les corrélations du Sr_2RuO_4 . Cette interaction est intrinsèquement de nature interorbitale et à tendance à favoriser l'alignement des spins, elle favorise donc un ordre interorbital triplet.

Parmi les études théoriques sur le Sr_2RuO_4 , deux exceptions notables considèrent des paramètres d'ordre interorbitaux. Dans [45], Puetter et Kee font un traitement en champ moyen de la supraconductivité interorbitale triplet. Ils obtiennent des contributions dominantes données par des paramètres d'ordre de type $\hat{\mathbf{c}}_z$, $\hat{\mathbf{c}}_x$ et $\hat{\mathbf{c}}_y$, ce qui est en partie en accord avec nos résultats. Cependant, leur étude inclut aussi le couplage spin-orbite ce qui fait que leur solution a des contributions mineures de type singulet. Une analyse plus récente de Gingras et coll. [48] utilise une approche de LDA+DMFT qui inclut l'effet des corrélations. Il obtient dans un régime de paramètres similaire au notre une solution de type $\hat{\mathbf{c}}_x$ et $\hat{\mathbf{c}}_y$. Cette solution a le même caractère interorbital que la nôtre, mais n'implique pas les mêmes orbitales. Il est cependant notable de constater qu'étant la seule étude à ce jour basée sur des principes premiers à considérer une solution interorbitale, une telle solution est effectivement obtenue.

Un paramètre d'ordre de type $\hat{\mathbf{c}}_z$ est en partie compatible avec données expérimentales connues sur le matériau. C'est d'abord un paramètre d'ordre triplet, ce qui est nécessaire pour expliquer les résultats de susceptibilité de spin.

En ce qui concerne la présence de noeuds dans le gap, elle peut être analysée par fonction spectrale à $\omega = 0$ pour ce paramètre d'ordre en figure C.14. Le graphique permet de voir que ce paramètre d'ordre ne conduit étonnamment à aucun gap supraconducteur. C'est un phénomène qui se manifeste en fait pour tous les types de supraconductivité interorbitale étudiés. Cette absence de gap est à première vue incompatible avec les expériences de conductivité thermique [7], qui indiquent qu'il y a une suppression des excitations dans la phase supraconductrice par rapport à la phase normale, comme c'est le cas dans un supraconducteur manifestant un gap avec noeuds. Toutefois, la combinaison de l'appariement interorbital avec un appariement intraorbital, même faible, pourrait être à l'origine d'un gap avec noeuds qui serait compatible avec les expériences.

Il ne semble pas possible d'expliquer la brisure de la symétrie sous inversion du temps par ce paramètre d'ordre puisque non seulement il ne brise pas directement cette symétrie, mais il appartient à la représentation A_{2g} qui ne possède qu'une seule composante.

À $U = 6$, on constate d'une part que beaucoup moins d'ordres ont donné lieu à des cols de la fonctionnelle de self-énergie, seulement trois. Pour cette valeur d'interaction, il y a en fait plus de discontinuités dans la fonctionnelle, ce qui a rendu moins probable l'obtention

de solutions. Des solutions à $U = 4$, aucune solution interorbitale n'a subsisté. La solution de plus basse énergie correspond au paramètre d'ordre $\hat{\mathbf{a}}_x y^2 + \hat{\mathbf{a}}_y x^2$, soit l'équivalent d'une supraconductivité de type s étendu dans les orbitales yz et xz . Cette solution est obtenue dans d'autres études [11, 48], mais elle n'est jamais celle qui prédomine.

La solution de plus basse énergie est suivie par deux solutions qui n'étaient pas présentes à $U = 4$, soit $\hat{\mathbf{a}}_x y$ et $\hat{\mathbf{a}}_z y$. Il est intéressant de noter que ces solutions font partie de la même représentation irréductible et sont essentiellement les mêmes, mais pour deux orbitales différentes. Il serait donc possible de les combiner pour avoir une solution plus optimale. La solution $\hat{\mathbf{a}}_z y$ est aussi la seule de cette étude qui se manifeste dans la bande γ . C'est la version non chirale du paramètre d'ordre $\hat{\mathbf{a}}_z (x + iy)$, très mentionné dans la littérature. Cette solution ne semble donc pas exclue du modèle, mais seulement bien moins favorable que les autres. On conclue que les orbitales yz et xz jouent le rôle majeur dans la supraconductivité du Sr_2RuO_4 .

Les résultats à $U = 6$ sont moins concluants du point de vue de la supraconductivité que ceux à $U = 4$. Non seulement moins de solutions ont été obtenues, mais la solution de plus basse énergie à $U = 6$ possède une énergie de condensation bien inférieure à celle de la solution à $U = 4$. L'énergie de condensation de la même solution à $U = 4$ est aussi deux fois plus grande. Il semble donc que l'augmentation de U dans ce modèle soit défavorable pour la supraconductivité. Un autre indice est donné par les valeurs des champs de Weiss aux solutions à $U = 6$ qui sont supérieures à ce qu'elles sont à $U = 4$. Idéalement, le champ de Weiss devrait être le plus petit possible puisqu'il s'annule dans la limite de taille infinie [62].

5.3 Retour sur la méthode

On peut s'intéresser aux limites de la VCA dans ce projet. Le problème le plus important qui a compliqué l'utilisation de cette méthode est le fait que de nombreuses discontinuités se présentent dans le paysage de la fonctionnelle de Potthoff. La solution de plus basse énergie se trouve par exemple près d'une discontinuité (figure 5.4). Pour certains ordres, les profils de fonctionnelle de Potthoff indiquent qu'une solution possible est éliminée par la présence d'une discontinuité.

On constate aussi que les valeurs de champ de Weiss auxquelles les solutions sont obtenues sont relativement élevées. Cela indique que les brisures de symétrie apparaissent plus difficilement dans ce système que pour d'autres modèles, tels que le modèle de Hubbard à une bande pour les cuprates. C'est aussi un signe qu'il serait pertinent de comparer ces

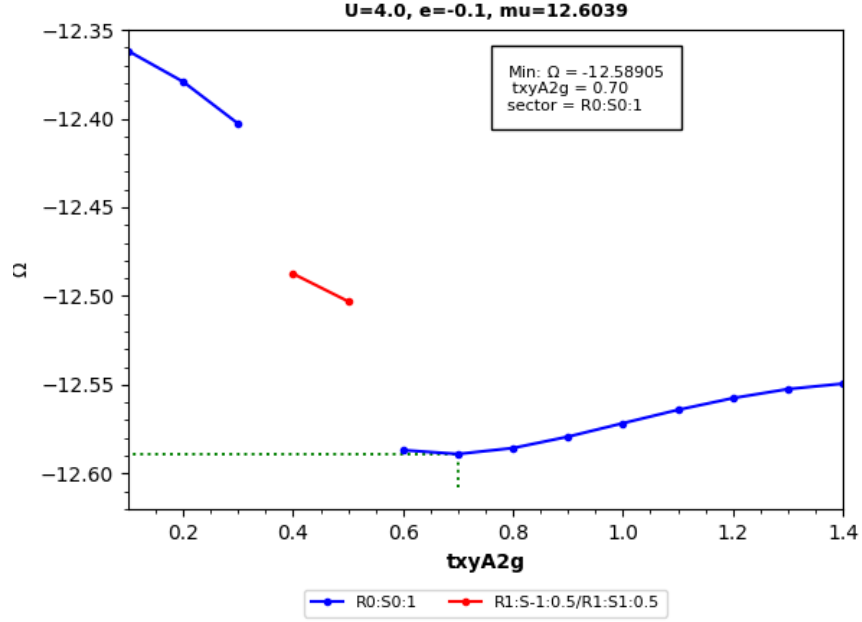


Figure 5.4 Profil de la fonctionnelle de Potthoff pour le paramètre d'ordre \hat{c}_z à $\mu = 12,604$

calculs avec ceux d'un autre modèle dans lequel l'apparition de la supraconductivité pourrait être plus favorable. On pourrait par exemple penser à un modèle obtenu directement à partir de calculs de DFT.

Une stratégie qui a été essayée pour contourner le problème des discontinuités est d'inclure μ' et e' comme paramètres variationnels à la VCA. Cela part du constat que les discontinuités sont souvent dues à des changements de secteurs de symétrie et sont caractérisées par une variation importante de la densité dans l'amas. En incluant ces opérateurs comme paramètres variationnels, on pouvait espérer que la densité varie de façon continue. De plus, inclure plus de paramètres variationnels est en principe toujours sensé améliorer la précision de la méthode, le coût à payer étant une optimisation plus difficile dans l'espace variationnel. Cette approche n'a pas donnée de résultats satisfaisants considérant l'augmentation du temps de calcul énorme qui en a résulté.

Conclusion

Dans ce travail, on s'est intéressé à la supraconductivité non conventionnelle du ruthénate de strontium (Sr_2RuO_4), dans le cadre d'un modèle à trois bandes. On a dérivé une classification de la supraconductivité pouvant se manifester dans un tel modèle en se basant sur la théorie des représentations. Cela a mis au jour la possibilité d'un paramètre d'ordre de type interorbital, qui n'a été jusqu'à présent que très peu considéré dans la littérature.

Des méthodes d'amas quantiques ont été utilisées pour traiter le modèle en lui-même. Les fonctions spectrales de la phase normale du modèle, calculées par la théorie des perturbations sur amas (CPT), ont été comparées aux données expérimentales connues pour vérifier la validité du modèle. Les différentes possibilités pour le paramètre d'ordre supraconducteur ont ensuite faites l'objet d'une analyse systématique par l'approximation de l'amas variationnel (VCA).

L'analyse de la phase normale a indiqué que, pour un modèle sans interaction construit pour s'accorder avec les expériences d'ARPES, l'ajout d'interaction perturbe significativement la fonction spectrale. Le poids spectral au niveau de Fermi est renormalisé et les bandes perdent leur caractère bien défini. Cela est particulièrement vrai à plus grande valeur d'interaction. On a aussi confirmé que le couplage de Hund est responsable de fortes corrélations, ne pouvant pas s'expliquer seulement dans le cadre de la physique de Mott.

La VCA a révélé que le paramètre d'ordre supraconducteur a une solution dominante interorbitale triplet dans un régime d'interactions faibles et de type d singulet dans un régime d'interactions intermédiaires. Plusieurs conclusions importantes découlent de ces résultats. D'une part, le paramètre d'ordre de type p chiral, le plus couramment proposé dans la littérature, n'est jamais obtenu comme solution. D'autre part, l'appariement interorbital ne peut pas être négligé dans ce matériau. Cela peut se comprendre par le fait que de fortes corrélations interorbitales sont introduites par le couplage de Hund.

Il faut aussi souligner que de nombreuses phases supraconductrices sont en compétition

dans ce modèle. L'avantage de la VCA est qu'elle permet de les traiter de façon non biaisée. Il convient cependant de rappeler que cette méthode possède certaines limites. Pour le modèle et l'amas considéré, les discontinuités dans la fonctionnelle de Potthoff ont nuit considérablement à la recherche de solutions. On ne peut ainsi pas affirmer que les solutions ayant été obtenues sont définitives. D'autres phases pourraient être considérées.

Cette étude pourrait être complétée et améliorée à plusieurs points de vue. Il apparaît qu'il faudrait utiliser un hamiltonien sans interactions qui soit le résultat de calculs réalistes au lieu d'être ajusté sur les résultats d'ARPES. Ce modèle devrait idéalement inclure le couplage spin-orbite qui, comme on l'a montré, oblige à considérer une classification des paramètres d'ordre tout à fait différente.

Annexe A

Procédure de repliement

Le repliement ou *downfolding* d'un hamiltonien consiste prendre la trace sur certains degrés de liberté sans pour autant simplement les éliminer de l'hamiltonien [56]. Dans le cas présent, l'objectif est de replier les degrés de liberté associés aux orbitales O $2p$ dans l'hamiltonien (2.10) pour seulement garder ceux associés aux orbitales Ru t_{2g} . On peut facilement se convaincre que prendre seulement le bloc associé aux orbitales Ru t_{2g} dans (2.10) serait une très mauvaise approximation : il n'y a en fait aucun terme de saut entre ces orbitales. On aurait alors éliminé toute la dynamique du système. À la place, l'idée du repliement est que les degrés de liberté éliminés jouent le rôle d'états intermédiaires, accessibles au système pendant un temps très court. Conformément au principe d'incertitude, on choisit de capturer approximativement la dynamique à de plus grandes échelles de temps en considérant uniquement les états de basse énergie. Cette approximation suppose donc qu'il y a une grande séparation en énergie entre les degrés de liberté éliminés et ceux qui sont conservés, ce qui est le cas dans le Sr_2RuO_4 pour les bandes principalement formées des orbitales Ru t_{2g} et les autres.

On peut appliquer cette procédure pour obtenir un hamiltonien effectif pour le Sr_2RuO_4 . Pour chaque bloc (2.11) et (2.12), on exprime l'hamiltonien comme

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{00} & T_{01} \\ T_{10} & H_{11} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

où H_{00} est restreint aux orbitales Ru t_{2g} .

On considère ensuite le résolvant de l'hamiltonien

$$\hat{G}(\omega) = (\omega - \hat{H})^{-1} = \begin{pmatrix} \omega - H_{00} & T_{01} \\ T_{10} & \omega - H_{11} \end{pmatrix}^{-1} \quad (\text{A.2})$$

On effectue l'inversion, en n'oubliant pas qu'on a affaire à des matrices qui ne commutent pas. Le bloc associé aux orbitales Ru t_{2g} qui nous intéressent est donné par

$$\hat{G}_{00}(\omega) = \left(\omega - \left[H_{00} + T_{01} (\omega - H_{11})^{-1} T_{10} \right] \right)^{-1} \quad (\text{A.3})$$

Cette expression est similaire à celle d'une fonction de Green avec l'hamiltonien

$$\hat{H}_{\text{eff}} = H_{00} + T_{01} (\omega - H_{11})^{-1} T_{10} \quad (\text{A.4})$$

On peut négliger la dépendance en énergie de l'hamiltonien et prendre pour ω une valeur ϵ_0 qui correspond à l'énergie typique des orbitales Ru t_{2g} (niveau de Fermi). Ce faisant, on commet une erreur de l'ordre de $(\epsilon_0 - H_{11})^{-2}$ qui est faible puisque les bandes α , β et γ sont bien séparées en énergie des autres bandes obtenues de H_{11} .

Pour le bloc associé à l'orbitale Ru d_{xy} , on obtient :

$$H_{xy} = E_d - \frac{1}{\left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^b\right)^2 - (\epsilon_0 - E_p)^2} \left[(\epsilon_0 - E_p) \left[\left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,x}\right)^2 + \left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,y}\right)^2 \right] + 2t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^b t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,x} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,y} \right] \quad (\text{A.5})$$

Sachant que $(\epsilon_0 - E_p) \gg t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^b$, on peut approximer à

$$H_{xy} = E_d - \frac{1}{(\epsilon_0 - E_p)^2} \left[(\epsilon_0 - E_p) \left[\left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,x}\right)^2 + \left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,y}\right)^2 \right] + 2t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^b t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,x} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{a,y} \right] \quad (\text{A.6})$$

Cette expression peut être simplifiée en

$$H_{xy} = t_{1,\mathbf{r},\mathbf{r}'} + 2t_{2,\mathbf{r},\mathbf{r}'} - \mu \quad (\text{A.7})$$

où

$$t_{1,\mathbf{r},\mathbf{r}'} = \frac{(\epsilon_0 - E_p) t_a^2 - 4t_a^2 t_b}{(\epsilon_0 - E_p)^2} (\delta_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}+\hat{\mathbf{x}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}+\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'}) \quad (\text{A.8})$$

$$t_{2,\mathbf{r},\mathbf{r}'} = \frac{t_a^2 t_b}{(\epsilon_0 - E_p)^2} (\delta_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}+\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}+\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'}) \quad (\text{A.9})$$

$$\mu = E_d - \frac{2t_a^2 (\epsilon_0 - E_p) + 4t_a^2 t_b}{(\epsilon_0 - E_p)^2} \quad (\text{A.10})$$

Pour le bloc associé aux orbitales Ru d_{xz} et Ru d_{yz} , on obtient :

$$H_{xz-yz} = \begin{pmatrix} E_d & 0 \\ 0 & E_d \end{pmatrix} - \frac{1}{\left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d\right)^2 - (\epsilon_0 - E_p)^2} \begin{pmatrix} \left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x}\right)^2 (\epsilon_0 - E_p) & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d \\ t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d & \left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y}\right)^2 (\epsilon_0 - E_p) \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

Sachant que $(\epsilon_0 - E_p) \gg t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d$, on peut approximer à

$$H_{xz-yz} = \begin{pmatrix} E_d & 0 \\ 0 & E_d \end{pmatrix} - \frac{1}{(\epsilon_0 - E_p)^2} \begin{pmatrix} \left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x}\right)^2 (\epsilon_0 - E_p) & t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d \\ t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,x} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y} t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^d & \left(t_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}^{c,y}\right)^2 (\epsilon_0 - E_p) \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

Cette expression peut être simplifiée en

$$H_{xz-yz} = \begin{pmatrix} t_{3,x,\mathbf{r},\mathbf{r}'} - \mu - e & \lambda_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \\ \lambda_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} & t_{3,y,\mathbf{r},\mathbf{r}'} - \mu - e \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

où

$$t_{3,x,\mathbf{r},\mathbf{r}'} = \frac{t_c^2}{\epsilon_0 - E_p} (\delta_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}+\hat{\mathbf{x}},\mathbf{r}'}) \quad (\text{A.14})$$

$$t_{3,y,\mathbf{r},\mathbf{r}'} = \frac{t_c^2}{\epsilon_0 - E_p} (\delta_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}+\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'}) \quad (\text{A.15})$$

$$\lambda_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} = \frac{t_c^2 t_d}{(\epsilon_0 - E_p)^2} (\delta_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'} - \delta_{\mathbf{r}+\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'} - \delta_{\mathbf{r}-\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'} + \delta_{\mathbf{r}+\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}},\mathbf{r}'}) \quad (\text{A.16})$$

$$e = \frac{2t_a^2 (\epsilon_0 - E_p) + 4t_a^2 t_b}{(\epsilon_0 - E_p)^2} - \frac{2t_c^2}{\epsilon_0 - E_p} \quad (\text{A.17})$$

Annexe B

Représentations irréductibles du paramètre d'ordre

Les tableaux suivants répertorient les représentations irréductibles du paramètre d'ordre supraconducteur dans le modèle utilisé pour le Sr_2RuO_4 (valide pour les systèmes t_{2g} possédant les symétries (2.26) ou (2.31)). Seules les représentations associées à des fonctions indépendantes de la coordonnée z sont répertoriées puisque le modèle considéré est bidimensionnel. Voici une courte description des colonnes figurant dans ce tableau :

Caractère Caractère de la représentation par rapport au groupe associé. Pour les représentations associées aux groupes Z_2 et T , on note 1 la représentation triviale et -1 la représentation signe.

Fonction Exemple de fonction associée à la dépendance spatiale, orbitale et spinorielle du paramètre d'ordre. Les fonctions spatiales sont données selon une convention usuelle, mais ne correspondent pas à la dépendance du paramètre d'ordre dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque puisqu'elle ne respectent pas la périodicité du réseau. Dans l'espace réel, les fonctions peuvent être obtenues par la correspondance

$$x \rightarrow \delta(\mathbf{a} - \hat{\mathbf{e}}_x) - \delta(\mathbf{a} + \hat{\mathbf{e}}_x) \quad x^2 \rightarrow \delta(\mathbf{a} - \hat{\mathbf{e}}_x) + \delta(\mathbf{a} + \hat{\mathbf{e}}_x) \quad (\text{B.1})$$

Dans l'espace réciproque, la correspondance est

$$x \rightarrow \sin(k_x) \quad x^2 \rightarrow \cos(k_x) \quad (\text{B.2})$$

La dépendance en orbitales est donnée en fonction des vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} définis à l'équation (3.33).

La dépendance en spin, lorsqu'il y en a une, est donnée en fonction du vecteur \mathbf{d} .

Noeuds Pour les paramètres d'ordre intraorbitaux, structure nodale associée au paramètre d'ordre. On indique la forme décrite par les points de l'espace réciproque à deux dimensions pour lesquels la fonction spatiale du paramètre d'ordre est nulle. Entre parenthèses, on indique si les noeuds sont accidentels (a) ou imposés par la symétrie (s). L'annexe C donne des graphiques de poids spectral permettant de vérifier si des noeuds sont présents.

Nom Nom de la représentation irréductible selon la classification usuelle (type s , p , d , etc.) lorsqu'il est possible de faire une telle équivalence, c'est-à-dire seulement pour une supraconductivité intraorbitale dans l'orbitale xy .

Statut Statut dans ce projet. La signification des couleurs est la suivante :

- Le paramètre d'ordre ne peut être implanté dans la VCA utilisant un amas 2x2
- Le paramètre d'ordre peut être implanté, mais n'a pas été considéré comme prioritaire étant donné que la dépendance spatiale du paramètre d'ordre ne correspond pas à un terme de saut dans l'hamiltonien
- Le paramètre d'ordre a été testé en utilisant la VCA

B.1 Représentations singulet sans couplage spin-orbite

Les représentations singulet ont une ou deux dimensions. Pour les représentations à deux dimensions, les sous groupes maximaux à considérer sont $(1, 0)$, $(1, 1)$ et $(1, i)$ (voir 3.3.3 pour plus d'explications). Le dernier correspond à l'état chirale.

B.1.1 Intraorbital xy

Caractère					Fonction	Noeuds	Nom	Statut
$SU(2)$	Z_2	Z_2	D_{4h}	T				
S_0	1	1	A_{1g}	1	$\hat{\mathbf{a}}_z (x^2 + y^2)$	ligne (a)	s	●
S_0	1	1	A_{2g}	1	$\hat{\mathbf{a}}_z xy (x^2 - y^2)$	ligne (s)	g	●
S_0	1	1	B_{1g}	1	$\hat{\mathbf{a}}_z (x^2 - y^2)$	ligne (s)	$d_{x^2-y^2}$	●
S_0	1	1	B_{2g}	1	$\hat{\mathbf{a}}_z xy$	ligne (s)	d_{xy}	●

B.1.2 Intraorbital yz et xz

Caractère					Fonction	Noeuds	Nom	Statut
$SU(2)$	Z_2	Z_2	D_{4h}	T				
S_0	1	1	A_{1g}	1	$\hat{\mathbf{a}}_x x^2 + \hat{\mathbf{a}}_y y^2$	ligne (a)	-	●
					$\hat{\mathbf{a}}_x y^2 + \hat{\mathbf{a}}_y x^2$	ligne (a)		●
S_0	1	1	A_{2g}	1	$(\hat{\mathbf{a}}_x + \hat{\mathbf{a}}_y) xy (x^2 - y^2)$	ligne (s)	-	●
					$(\hat{\mathbf{a}}_x - \hat{\mathbf{a}}_y) xy$	ligne (s)		●
S_0	1	1	B_{1g}	1	$\hat{\mathbf{a}}_x x^2 - \hat{\mathbf{a}}_y y^2$	ligne (a)	-	●
					$\hat{\mathbf{a}}_x y^2 - \hat{\mathbf{a}}_y x^2$	ligne (a)		●
S_0	1	1	B_{2g}	1	$(\hat{\mathbf{a}}_x + \hat{\mathbf{a}}_y) xy$	ligne (s)	-	●
					$(\hat{\mathbf{a}}_x - \hat{\mathbf{a}}_y) xy (x^2 - y^2)$	ligne(s)		●

B.1.3 Interorbital $yz - xz$

Caractère					Fonction	Noeuds	Nom	Statut
$SU(2)$	Z_2	Z_2	D_{4h}	T				
S_0	1	1	A_{1g}	1	$\hat{\mathbf{b}}_z xy$	-	-	●
S_0	1	1	A_{2g}	1	$\hat{\mathbf{b}}_z (x^2 - y^2)$	-	-	●
S_0	1	1	B_{1g}	1	$\hat{\mathbf{b}}_z xy (x^2 - y^2)$	-	-	●
S_0	1	1	B_{2g}	1	$\hat{\mathbf{b}}_z$	-	-	●
S_0	1	1	E_u	-	$\hat{\mathbf{c}}_z (xy^2, x^2y)$	-	-	●

B.1.4 Interorbital $yz - xy$ et $xz - xy$

Caractère					Fonction	Noeuds	Nom	Statut
$SU(2)$	Z_2	Z_2	D_{4h}	T				
S_0	-1	-1	A_{1u}	1	$\hat{c}_x x + \hat{c}_y y$	-	-	●
S_0	-1	-1	A_{2u}	1	$\hat{c}_x y - \hat{c}_y x$	-	-	●
S_0	-1	-1	B_{1u}	1	$\hat{c}_x x - \hat{c}_y y$	-	-	●
S_0	-1	-1	A_{2u}	1	$\hat{c}_x y + \hat{c}_y x$	-	-	●
S_0	-1	-1	E_g	-	(\hat{b}_x, \hat{b}_y)	-	-	●

B.2 Représentations triplet sans couplage spin-orbite

Les représentations triplet ont une dépendance en vecteur \mathbf{d} . Elles ont donc trois ou six dimensions si la représentation spatiale a elle même deux dimensions. Dans le cas des représentations à trois dimensions, les sous groupes maximaux à considérer peuvent être choisis comme $\mathbf{d} = \hat{\mathbf{d}}_z$ et $\mathbf{d} = \hat{\mathbf{d}}_x + i\hat{\mathbf{d}}_y$. Dans le cas des représentations à six dimensions, consulter [50] pour avoir les sous-groupes maximaux. Pour cette étude, on considère seulement le sous-groupe correspondant au vecteur $\mathbf{d} = \hat{\mathbf{d}}_z$ puisque l'autre est plus difficile à tester en VCA. On omet donc de spécifier la dépendance en vecteur \mathbf{d} du paramètre d'ordre.

B.2.1 Intraorbital xy

Caractère					Fonction	Noeuds	Nom	Statut
$SU(2)$	Z_2	Z_2	D_{4h}	T				
S_1	1	1	E_u	-	$(\hat{\mathbf{a}}_z x, \hat{\mathbf{a}}_z y)$	ligne (s)	p	●

B.2.2 Intraorbital yz et xz

Caractère					Fonction	Noeuds	Nom	Statut
$SU(2)$	Z_2	Z_2	D_{4h}	T				
S_1	1	1	E_u	-	$(\hat{\mathbf{a}}_x x, \hat{\mathbf{a}}_y y)$	ligne (s)	-	●
					$(\hat{\mathbf{a}}_x y, \hat{\mathbf{a}}_y x)$	ligne (s)		●

B.2.3 Interorbital $yz - xz$

Caractère					Fonction	Noeuds	Nom	Statut
$SU(2)$	Z_2	Z_2	D_{4h}	T				
S_1	1	1	A_{1g}	1	$\hat{c}_z xy (x^2 - y^2)$	-	-	●
S_1	1	1	A_{2g}	1	\hat{c}_z	-	-	●
S_1	1	1	B_{1g}	1	$\hat{c}_z xy$	-	-	●
S_1	1	1	B_{2g}	1	$\hat{c}_z (x^2 - y^2)$	-	-	●
S_1	1	1	E_u	-	$\hat{b}_z (xy^2, x^2y)$	-	-	●

B.2.4 Interorbital $yz - xy$ et $xz - xy$

Caractère					Fonction	Noeuds	Nom	Statut
$SU(2)$	Z_2	Z_2	D_{4h}	T				
S_1	-1	-1	A_{1u}	1	$\hat{b}_x x + \hat{b}_y y$	-	-	●
S_1	-1	-1	A_{2u}	1	$\hat{b}_x y - \hat{b}_y x$	-	-	●
S_1	-1	-1	B_{1u}	1	$\hat{b}_x x - \hat{b}_y y$	-	-	●
S_1	-1	-1	A_{2u}	1	$\hat{b}_x y + \hat{b}_y x$	-	-	●
S_1	-1	-1	E_g	-	(\hat{c}_x, \hat{c}_y)	-	-	●

B.3 Représentations singulet avec couplage spin-orbite

Il n'y a aucune différence entre les représentations singulet avec et sans couplage spin-orbite. Cependant, le seul caractère à considérer est celui associé au groupe D_{4h} .

B.4 Représentations triplet avec couplage spin-orbite

La représentation triplet se sépare en deux sous-représentations avec l'ajout du couplage spin-orbite. La première est de caractère A_{1g} avec le vecteur $\mathbf{d} = \hat{\mathbf{d}}_z$. Les représentations irréductibles associées sont identiques à celles sans couplage spin-orbite, le seul caractère à considérer étant celui associé au groupe D_{4h} .

La deuxième sous-représentation est de caractère E_g . Les représentations irréductibles associées sont les suivantes (la dépendance en vecteur \mathbf{d} est explicite).

B.4.1 Intraorbital xy

Caractère		Fonction	Noeuds	Nom	Statut
D_{4h}	T				
A_{1u}	1	$\hat{\mathbf{a}}_z (\hat{\mathbf{d}}_x x + \hat{\mathbf{d}}_y y)$	-	-	●
A_{2u}	1	$\hat{\mathbf{a}}_z (\hat{\mathbf{d}}_x y - \hat{\mathbf{d}}_y x)$	-	-	●
B_{1u}	1	$\hat{\mathbf{a}}_z (\hat{\mathbf{d}}_x x - \hat{\mathbf{d}}_y y)$	-	-	●
B_{2u}	1	$\hat{\mathbf{a}}_z (\hat{\mathbf{d}}_x y + \hat{\mathbf{d}}_y x)$	-	-	●

B.4.2 Intraorbital yz et xz

Caractère		Fonction	Noeuds	Nom	Statut
D_{4h}	T				
A_{1u}	1	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{a}}_x x + \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{a}}_y y \right)$	-	-	●
		$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{a}}_x y + \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{a}}_y x \right)$			●
A_{2u}	1	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{a}}_y y - \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{a}}_x x \right)$	-	-	●
		$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{a}}_y x - \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{a}}_x y \right)$			●
B_{1u}	1	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{a}}_x x - \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{a}}_y y \right)$	-	-	●
		$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{a}}_x y - \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{a}}_y x \right)$			●
B_{2u}	1	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{a}}_y y + \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{a}}_x x \right)$	-	-	●
		$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{a}}_y x + \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{a}}_x y \right)$			●

B.4.3 Interorbital $yz - xz$

Caractère		Fonction	Noeuds	Nom	Statut
D_{4h}	T				
A_{1u}	1	$\hat{\mathbf{b}}_z \left(\hat{\mathbf{d}}_x xy^2 + \hat{\mathbf{d}}_y yx^2 \right)$	-	-	●
A_{2u}	1	$\hat{\mathbf{b}}_z \left(\hat{\mathbf{d}}_x yx^2 - \hat{\mathbf{d}}_y xy^2 \right)$	-	-	●
B_{1u}	1	$\hat{\mathbf{b}}_z \left(\hat{\mathbf{d}}_x xy^2 - \hat{\mathbf{d}}_y yx^2 \right)$	-	-	●
B_{2u}	1	$\hat{\mathbf{b}}_z \left(\hat{\mathbf{d}}_x yx^2 + \hat{\mathbf{d}}_y xy^2 \right)$	-	-	●
E_g	-	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x, \hat{\mathbf{d}}_y \right) \hat{\mathbf{c}}_z$	-	-	●
		$\left(\hat{\mathbf{d}}_x, \hat{\mathbf{d}}_y \right) \hat{\mathbf{c}}_z xy$			●

B.4.4 Interorbital $yz - xy$ et $xz - xy$

Caractère		Fonction	Noeuds	Nom	Statut
D_{4h}	T				
A_{1g}	1	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{c}}_x + \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{c}}_y \right)$	-	-	●
A_{2g}	1	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{c}}_y - \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{c}}_x \right)$	-	-	●
B_{1g}	1	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{c}}_x - \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{c}}_y \right)$	-	-	●
B_{2g}	1	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x \hat{\mathbf{c}}_y + \hat{\mathbf{d}}_y \hat{\mathbf{c}}_x \right)$	-	-	●
E_g	-	$\left(\hat{\mathbf{d}}_x, \hat{\mathbf{d}}_y \right) \left(\hat{\mathbf{b}}_x x + \hat{\mathbf{b}}_y y \right)$	-	-	●

Annexe C

Noeuds du gap supraconducteur

On présente dans cette annexe la fonction spectrale à $\omega = 0$ d'un hamiltonien de champ moyen pour chacun des ordres ● de l'annexe B. La fonction spectrale a été obtenue dans QCM à partir d'un hamiltonien de type champ moyen (3.42).

Les graphiques sont présentés en fonction des représentations de spin et spatiales. Ils sont de deux types. Premièrement, certains graphique pour lesquels seulement un opérateur supraconducteur a été ajouté à \hat{H}_0 avec un coefficient $\Delta = 0.1$. Deuxièmement, d'autres graphiques pour lesquels tous les opérateurs supraconducteurs intraorbitaux associés à la représentation ont été ajoutés avec $\Delta = 0.1$ pour chacun. La motivation est que pour une représentation donnée, la supraconductivité peut apparaître de façon combinée sur les différentes orbitales.

C.1 Phase normale

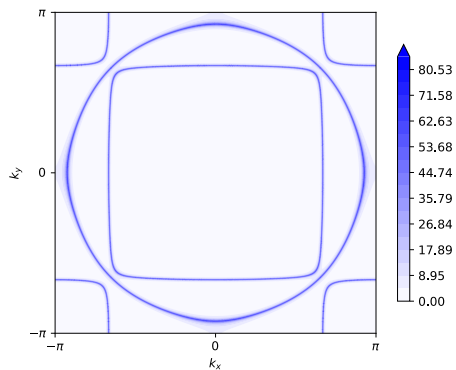


Figure C.1 Surface de Fermi du modèle

C.2 Représentations singulet

C.2.1 Représentation A_{1g} (type s étendu)

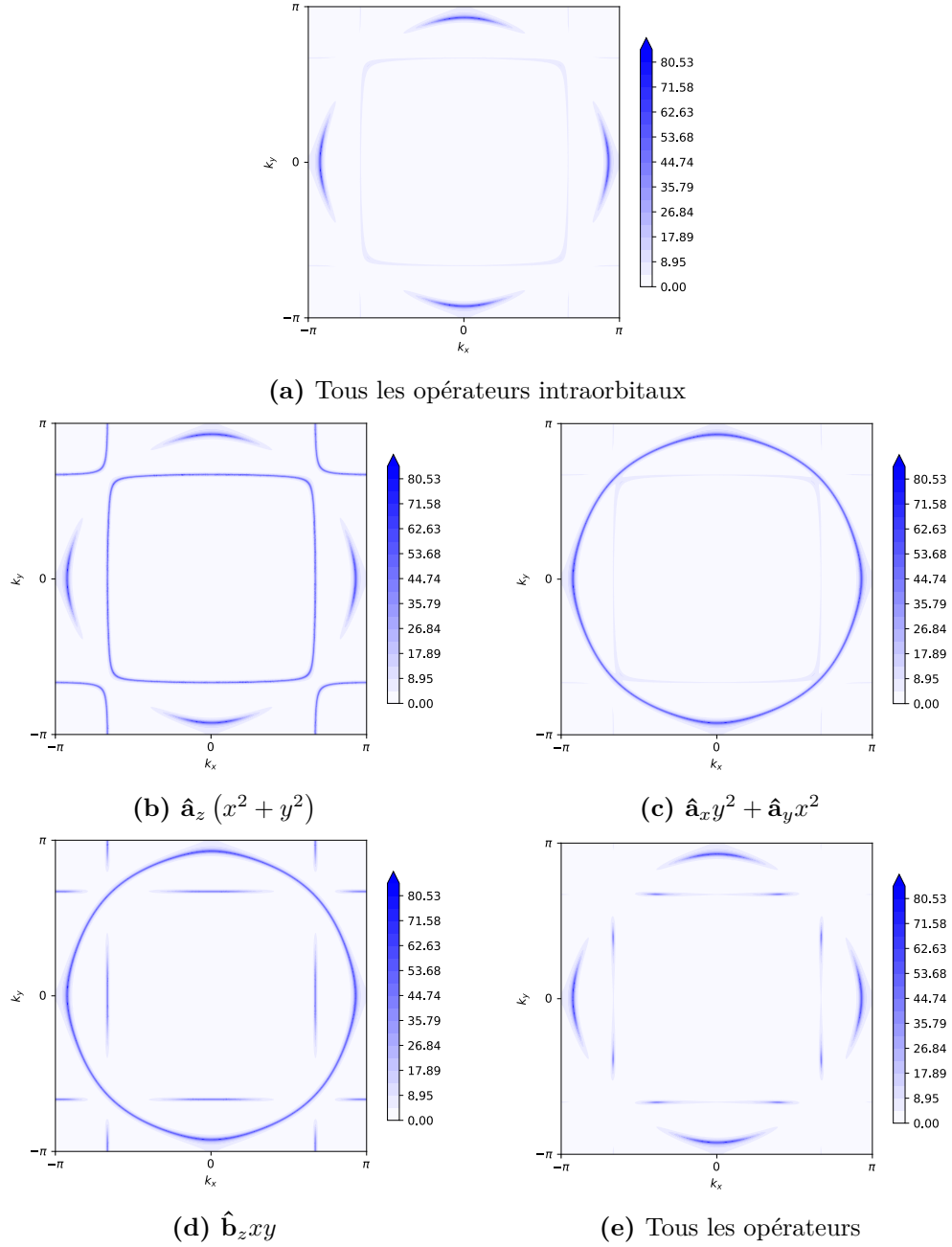
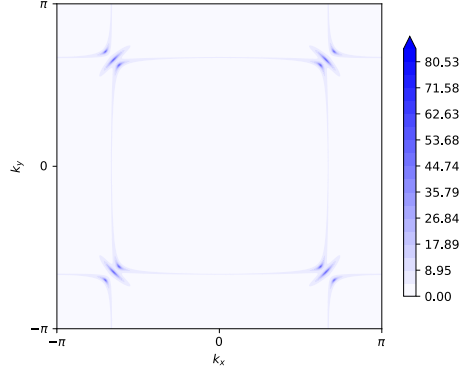
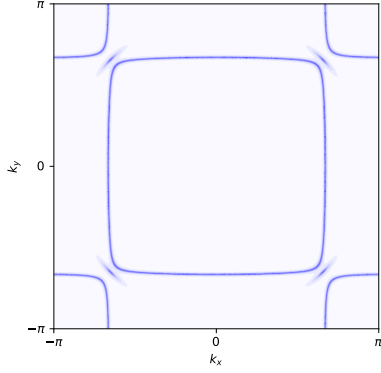


Figure C.2 Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation singulet A_{1g} . La bande γ présente quatre noeuds accidentels (C.2a) alors que les bandes α et β sont complètement gappées (C.2c). Le paramètre d'ordre interorbital ne présente pas de gap, mais retire du poids spectral à l'intersection des bandes α et β (C.2d). Finalement, l'ajout de l'opérateur interorbital aux opérateurs intraorbitaux semble ajouter des noeuds aux bandes α et β (C.2e).

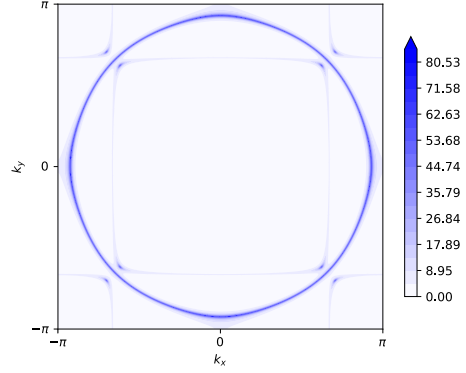
C.2.2 Représentation B_{1g} (type $d_{x^2-y^2}$)



(a) Tous les opérateurs intraorbitaux



(b) $\hat{a}_z(x^2 - y^2)$



(c) $\hat{a}_x y^2 - y \hat{a}_y x^2$

Figure C.3 Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation singulet B_{1g} . Toutes les bandes présentent quatre noeuds imposés par la symétrie.

C.2.3 Représentation B_{2g} (type d_{xy})

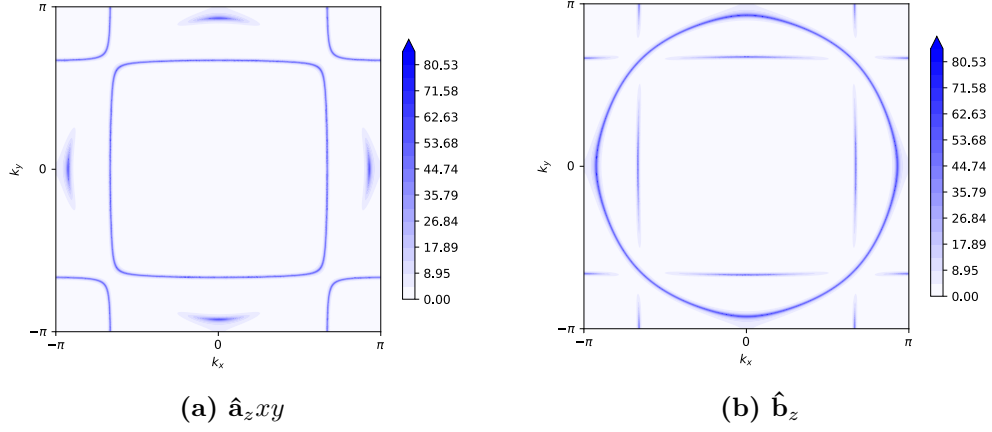


Figure C.4 Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation singulet B_{2g} . La bande γ présente quatre noeuds imposés par la symétrie. Le paramètre d'ordre interorbital retire simplement du poids spectral à l'intersection des bandes α et β (C.4b).

C.2.4 Représentation E_u (sous-groupe maximal $(1, 0)$)

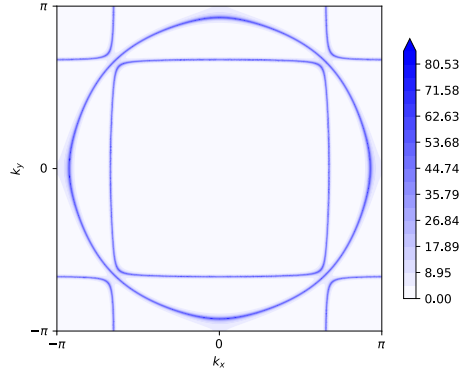


Figure C.5 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre $\hat{c}_z xy^2$ de la représentation singulet E_u . Il n'y a pas de gap ni d'effet significatif sur la surface de Fermi.

C.2.5 Représentation E_u (sous-groupe maximal $(1, 1)$)

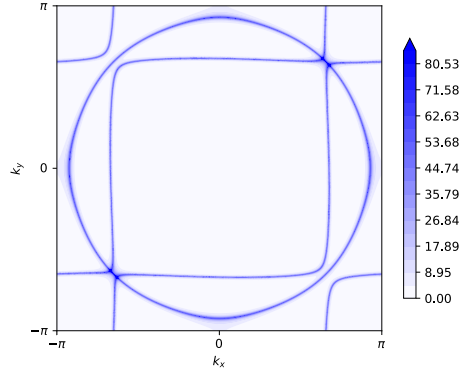


Figure C.6 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre $\hat{c}_z(xy^2 + x^2y)$ de la représentation singulet E_u . Il n'y a pas de gap, ni de perte de poids spectral, mais une reconfiguration de la surface de Fermi.

C.2.6 Représentation E_u (sous-groupe maximal $(1, i)$)

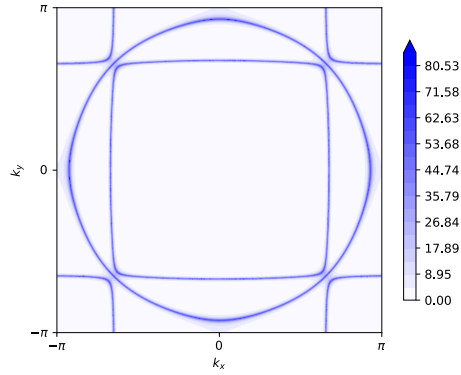


Figure C.7 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre $\hat{c}_z(xy^2 + ix^2y)$ de la représentation singulet E_u . Il n'y a pas de gap ni d'effet significatif sur la surface de Fermi.

C.2.7 Représentation E_g (sous-groupe maximal $(1, 0)$)

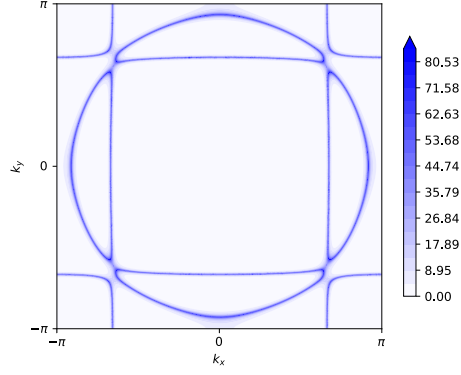


Figure C.8 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre $\hat{\mathbf{b}}_x$ de la représentation singulet E_g . Il n'y a pas de gap, ni de perte de poids spectral, mais une reconfiguration de la surface de Fermi.

C.2.8 Représentation E_g (sous-groupe maximal $(1, 1)$)

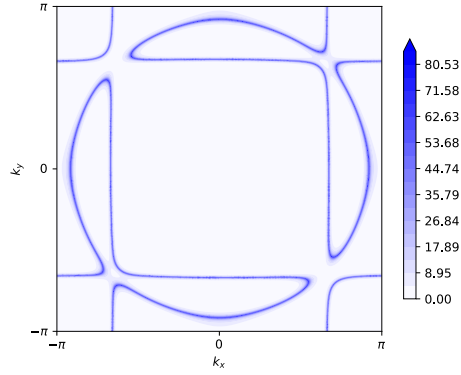


Figure C.9 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre $\hat{\mathbf{b}}_x + \hat{\mathbf{b}}_y$ de la représentation singulet E_g . Il n'y a pas de gap, ni de perte de poids spectral, mais une reconfiguration de la surface de Fermi.

C.2.9 Représentation E_g (sous-groupe maximal $(1, i)$)

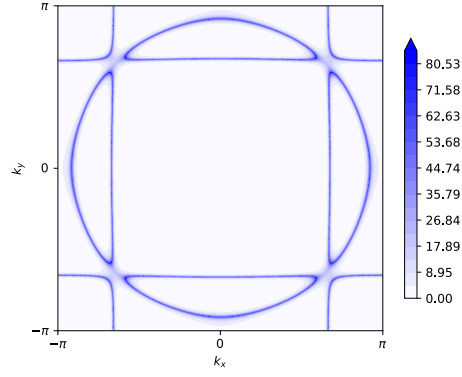


Figure C.10 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre $\hat{\mathbf{b}}_x + i\hat{\mathbf{b}}_y$ de la représentation singulet E_g . Il n'y a pas de gap, ni de perte de poids spectral, mais une reconfiguration de la surface de Fermi.

C.3 Représentations triplet

C.3.1 Représentation E_u (type p (1,0))

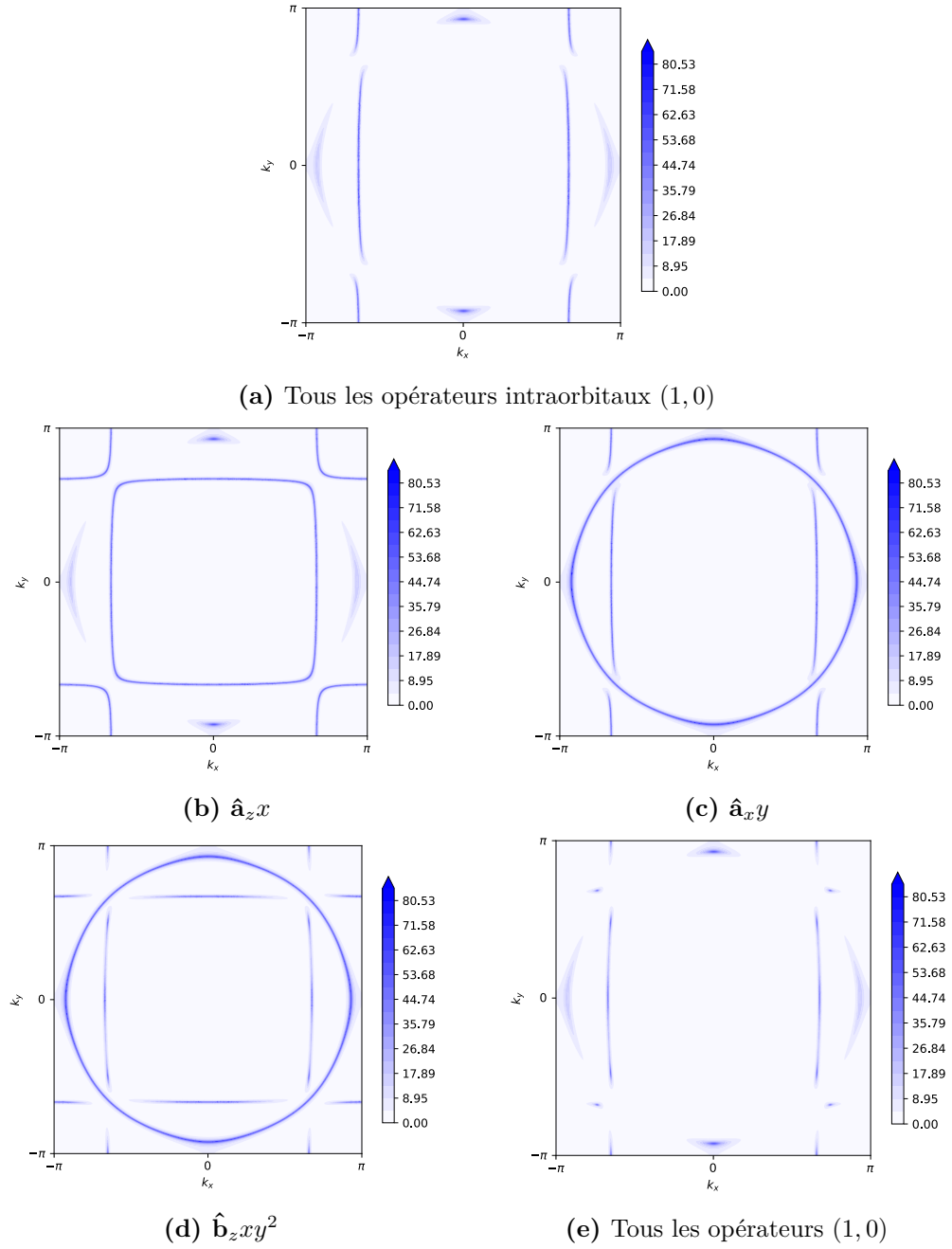


Figure C.11 Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation triplet E_u (1,0). La bande γ présente deux noeuds imposés par la symétrie (C.11b) tandis que les bandes α et β sont gappées dans une direction (C.11c). Le paramètre d'ordre interorbital retire du poids spectral à l'intersection des bandes α et β (C.11d). L'ajout du paramètre d'ordre interorbital aux opérateurs intraorbitaux semble retirer davantage de poids spectral aux bandes α et β (C.11e).

C.3.2 Représentation E_u (type p (1,1))

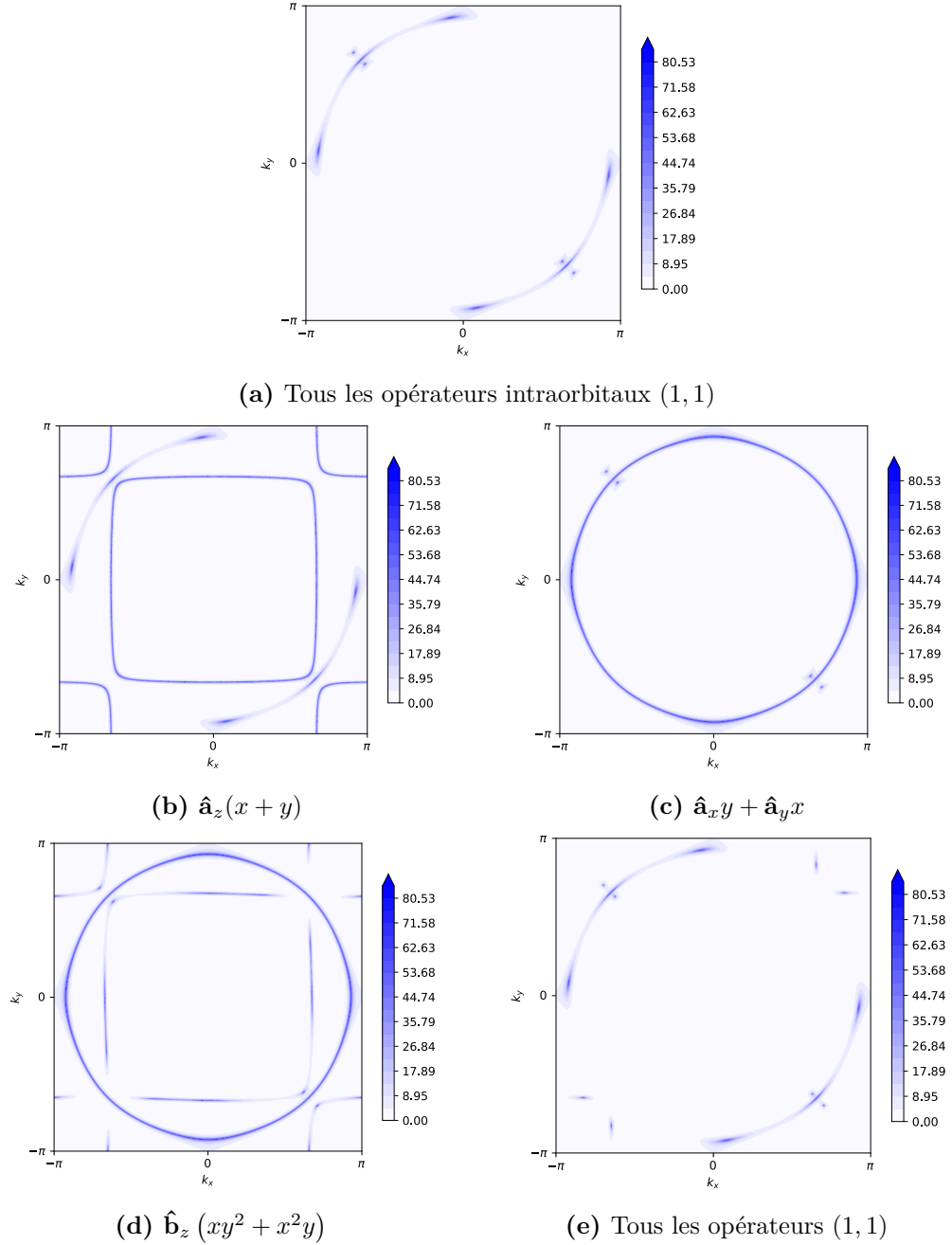


Figure C.12 Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation triplet E_u (1,1). La bande γ présente deux noeuds imposés par la symétrie (C.12b) et quatre accidentels tandis que les bandes α et β ont seulement deux noeuds imposés par la symétrie (C.12c). Le paramètre d'ordre interorbital retire du poids spectral à l'intersection des bandes α et β et reconfigure la surface de Fermi (C.12d). L'ajout du paramètre d'ordre interorbital aux opérateurs intraorbitaux ajoute des noeuds aux bandes α et β (C.12e).

C.3.3 Représentation E_u (type $p(1, i)$)

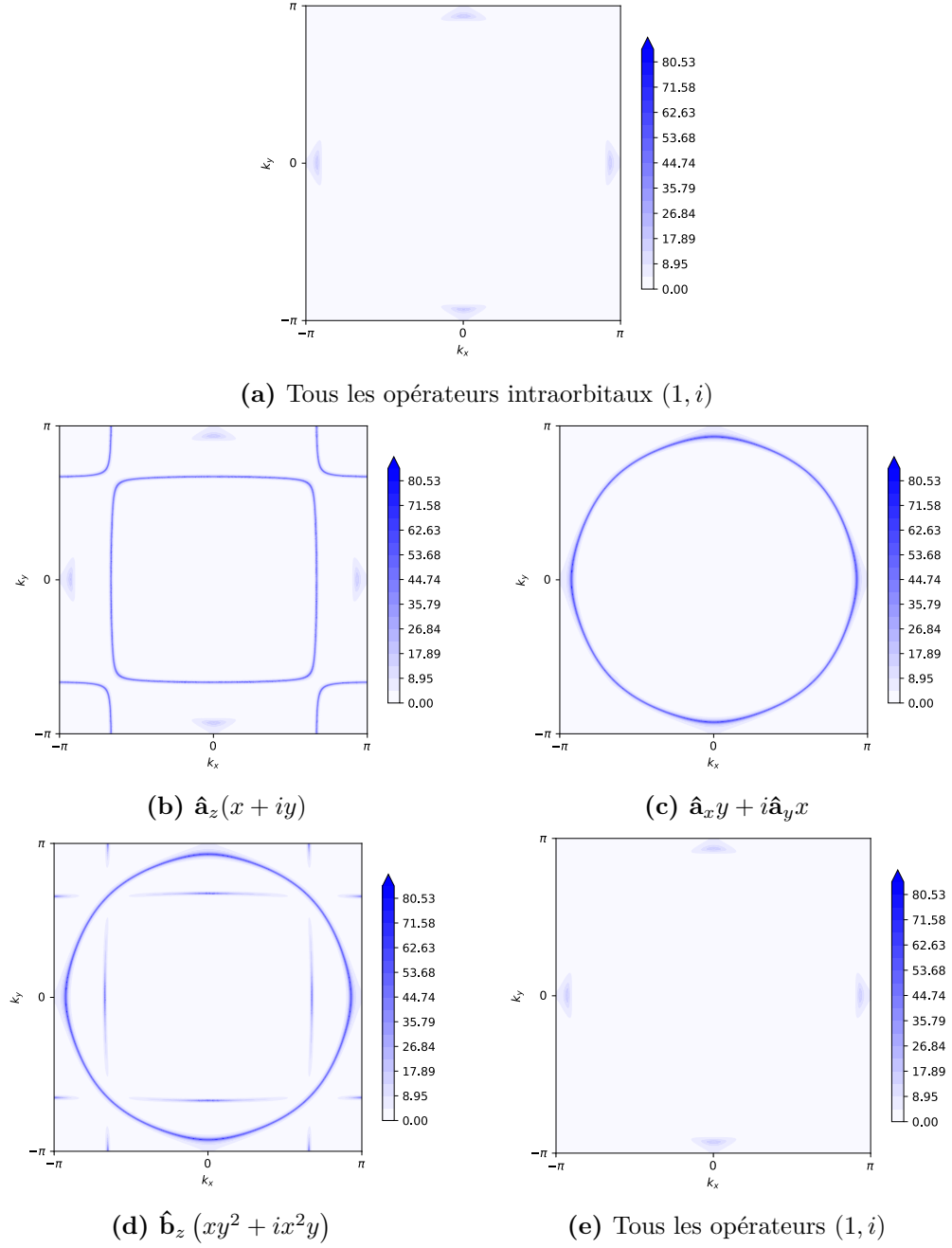


Figure C.13 Fonctions spectrales pour les paramètres d'ordre de la représentation triplet $E_u(1, i)$. Les bandes sont complètement gappées (C.13a). Le paramètre d'ordre interorbital retire du poids spectral à l'intersection des bandes α et β C.13d. L'ajout du paramètre d'ordre interorbital aux opérateurs intraorbitaux ne change rien au fait que le gap est uniforme (C.13e).

C.3.4 Représentation A_{2g}

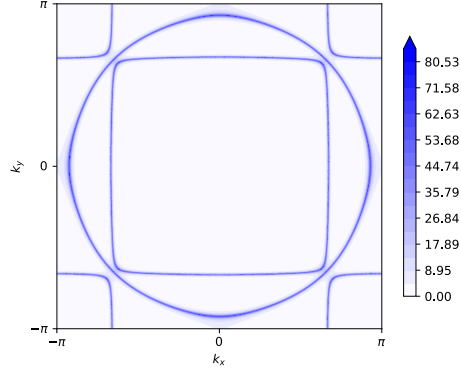


Figure C.14 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre \hat{c}_z de la représentation triplet A_{1g} . Il n'y a pas de gap ni d'effet significatif sur la surface de Fermi.

C.3.5 Représentation B_{1g}

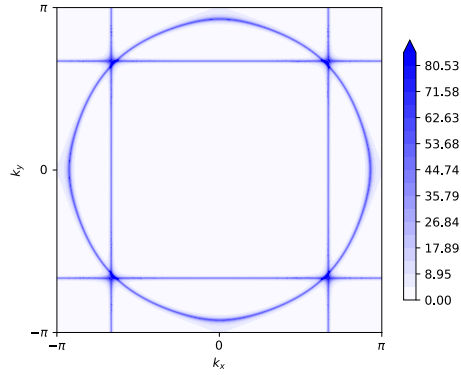


Figure C.15 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre \hat{c}_{zxy} de la représentation triplet B_{1g} . Il n'y a pas de gap, ni de perte de poids spectral, mais une reconfiguration de la surface de Fermi.

C.3.6 Représentation E_g (sous-groupe maximal $(1, 0)$)

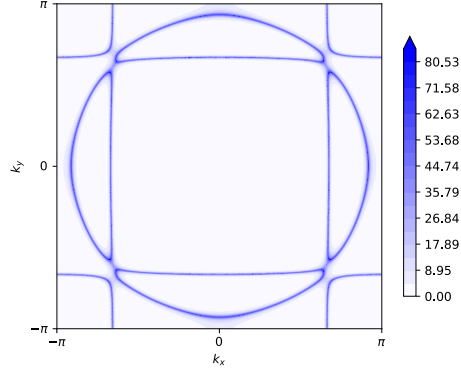


Figure C.16 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre \hat{c}_x de la représentation triplet E_g . Il n'y a pas de gap, ni de perte de poids spectral, mais une reconfiguration de la surface de Fermi.

C.3.7 Représentation E_g (sous-groupe maximal $(1, 1)$)

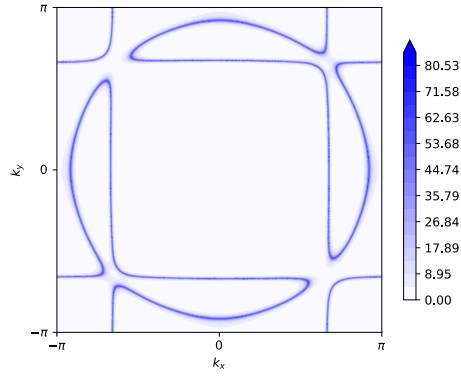


Figure C.17 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre $\hat{c}_x + \hat{c}_y$ de la représentation triplet E_g . Il n'y a pas de gap, ni de perte de poids spectral, mais une reconfiguration de la surface de Fermi.

C.3.8 Représentation E_g (sous-groupe maximal $(1, i)$)

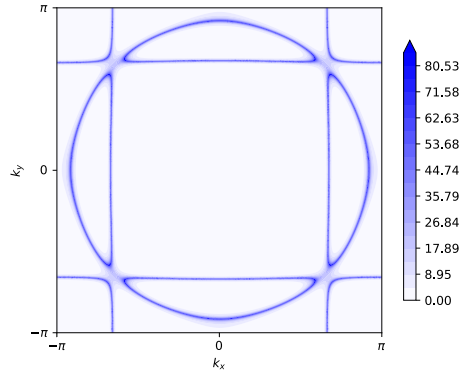


Figure C.18 Fonction spectrale pour le paramètre d'ordre $\hat{c}_x + i\hat{c}_y$ de la représentation triplet E_g . Il n'y a pas de gap, ni de perte de poids spectral, mais une reconfiguration de la surface de Fermi.

Bibliographie

- [1] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz et F. Lichtenberg. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature* **372**, 532 EP – (1994). <http://dx.doi.org/10.1038/372532a0>. 3
- [2] Andrew Peter Mackenzie et Yoshiteru Maeno. The superconductivity of Sr_2RuO_4 and the physics of spin-triplet pairing. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 657–712 (2003). [doi:10.1103/RevModPhys.75.657](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.657). 3, 4, 22, 35
- [3] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori et Y. Maeno. Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 identified by ^{17}O knight shift. *Nature* **396**, 658 EP – (1998). <http://dx.doi.org/10.1038/25315>. 4, 5
- [4] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda et G. J. McIntyre. Polarized-neutron scattering study of the cooper-pair moment in Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5412–5415 (2000). [doi:10.1103/PhysRevLett.85.5412](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5412). 4
- [5] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura et M. Sigrist. Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Nature* **394**(6693), 558–561 (1998). <http://dx.doi.org/10.1038/29038>. 5
- [6] Jing Xia, Yoshiteru Maeno, Peter T. Beyersdorf, M. M. Fejer et Aharon Kapitulnik. High resolution polar kerr effect measurements of Sr_2RuO_4 : Evidence for broken time-reversal symmetry in the superconducting state. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 167002 (2006). [doi:10.1103/PhysRevLett.97.167002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.167002). 5
- [7] Elena Hassinger, Patrick Bourgeois-Hope, Haruka Taniguchi, S René de Cotret, Gael Grissonnanche, M Shahbaz Anwar, Yoshiteru Maeno, Nicolas Doiron-Leyraud et Louis Taillefer. Vertical line nodes in the superconducting gap structure of Sr_2RuO_4 . *Physical Review X* **7**(1), 011032 (2017). 6, 65
- [8] M. Sato et Y. Ando. Topological superconductors : a review. *Reports on Progress in Physics* **80**(7), 076501 (2017). [doi:10.1088/1361-6633/aa6ac7](https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa6ac7). 6
- [9] Sankar Das Sarma, Chetan Nayak et Sumanta Tewari. Proposal to stabilize and detect half-quantum vortices in strontium ruthenate thin films : Non-abelian braiding statistics of vortices in a $p_x + ip_y$ superconductor. *Phys. Rev. B* **73**, 220502 (2006). [doi:10.1103/PhysRevB.73.220502](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.220502). 6
- [10] A.Yu. Kitaev. Fault-tolerant quantum computation by anyons. *Annals of Physics* **303**(1), 2 – 30 (2003). [doi:https://doi.org/10.1016/S0003-4916\(02\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0003-4916(02)00018-0). 6
- [11] Andrew P. Mackenzie, Thomas Scaffidi, Clifford W. Hicks et Yoshiteru Maeno. Even odder after twenty-three years : the superconducting order parameter puzzle of Sr_2RuO_4 . *npj Quantum Materials* **2**(1), 40 (2017). [doi:10.1038/s41535-017-0045-4](https://doi.org/10.1038/s41535-017-0045-4). 6, 66

- [12] Takuji Nomura et Kosaku Yamada. Perturbation theory of spin-triplet superconductivity for Sr_2RuO_4 . *Journal of the Physical Society of Japan* **69**(11), 3678–3688 (2000). doi:10.1143/JPSJ.69.3678. 6
- [13] Takeshi Kuwabara et Masao Ogata. Spin-triplet superconductivity due to anti-ferromagnetic spin-fluctuation in Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4586–4589 (2000). doi:10.1103/PhysRevLett.85.4586. 6
- [14] Carsten Honerkamp et Manfred Salmhofer. Magnetic and superconducting instabilities of the hubbard model at the van hove filling. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187004 (2001). doi:10.1103/PhysRevLett.87.187004. 6
- [15] Carsten Honerkamp et T. Maurice Rice. Single band model for the unconventional superconductivity in both cuprates and ruthenates. *Physica C : Superconductivity* **388–389**, 11 – 14 (2003). doi:https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02603-5. Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23). 6
- [16] P. Monthoux et G. G. Lonzarich. Magnetic interactions in a single-band model for the cuprates and ruthenates. *Phys. Rev. B* **71**, 054504 (2005). doi:10.1103/PhysRevB.71.054504. 6
- [17] Tetsuya Takimoto. Orbital fluctuation-induced triplet superconductivity : Mechanism of superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. B* **62**, R14641–R14644 (2000). doi:10.1103/PhysRevB.62.R14641. 6
- [18] S Raghu, A Kapitulnik et SA Kivelson. Hidden quasi-one-dimensional superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Physical review letters* **105**(13), 136401 (2010). 6
- [19] Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa et K. Ishida. Evaluation of Spin-Triplet Superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Journal of the Physical Society of Japan* **81**(1), 011009–011009 (2012). doi:10.1143/JPSJ.81.011009. 6
- [20] J. Mravlje, M. Aichhorn, T. Miyake, K. Haule, G. Kotliar et A. Georges. Coherence-Incoherence Crossover and the Mass-Renormalization Puzzles in Sr_2RuO_4 . *Physical Review Letters* **106**(9), 096401 (2011). doi:10.1103/PhysRevLett.106.096401. 6, 20, 22
- [21] Kwai Kong Ng et Manfred Sigrist. The role of spin-orbit coupling for the superconducting state in Sr_2RuO_4 . *EPL (Europhysics Letters)* **49**(4), 473 (2000). 7, 27
- [22] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky et A. Damascelli. Strong Spin-Orbit Coupling Effects on the Fermi Surface of Sr_2RuO_4 and Sr_2RhO_4 . *Physical Review Letters* **101**(2), 026406 (2008). doi:10.1103/PhysRevLett.101.026406. 7
- [23] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957). doi:10.1103/PhysRev.108.1175. 9
- [24] D. Sénéchal. Le modèle de hubbard : une introduction. Document non-publié, (2016). 9
- [25] André-Marie Tremblay. *The Many-Body problem, from perturbation theory to dynamical-mean field theory (lecture notes)*. (2017). 9, 47, 49
- [26] Erik Koch. Many-electron states. Dans *Emergent Phenomena in Correlated Matter*, Verlag des Forschungszentrum Jülich, (2013). 9
- [27] David J. Singh. Relationship of Sr_2RuO_4 to the superconducting layered cuprates. *Phys. Rev. B* **52**, 1358–1361 (1995). doi:10.1103/PhysRevB.52.1358. 10, 11
- [28] Tamio Oguchi. Electronic band structure of the superconductor Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. B* **51**, 1385–1388 (1995). doi:10.1103/PhysRevB.51.1385. 10

- [29] C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe et E. Ohmichi. Quasi-two-dimensional fermi liquid properties of the unconventional superconductor Sr_2RuO_4 . *Advances in Physics* **52**(7), 639–725 (2003). doi:10.1080/00018730310001621737. 11, 13, 22
- [30] I. I. Mazin et D. J. Singh. Ferromagnetic Spin Fluctuation Induced Superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Physical Review Letters* **79**, 733–736 (1997). doi:10.1103/PhysRevLett.79.733. 12, 17, 38
- [31] A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao et Y. Maeno. Fermi surface, surface states, and surface reconstruction in Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5194–5197 (2000). doi:10.1103/PhysRevLett.85.5194. 12
- [32] Canio Noce et Tao Xiang. A tight-binding model for Sr_2RuO_4 . *Physica C : Superconductivity* **282-287**(Part 3), 1713 – 1714 (1997). doi:https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00980-5. Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors V. 15
- [33] Canio Noce et Mario Cuoco. Energy bands and fermi surface of Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. B* **59**, 2659–2666 (1999). doi:10.1103/PhysRevB.59.2659. 15, 16
- [34] A Liebsch et A Lichtenstein. Photoemission quasiparticle spectra of Sr_2RuO_4 . *Physical review letters* **84**(7), 1591 (2000). 17
- [35] Masahisa Tsuchiizu, Youichi Yamakawa, Seiichiro Onari, Yusuke Ohno et Hiroshi Kontani. Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 due to orbital and spin fluctuations : Analyses by two-dimensional renormalization group theory and self-consistent vertex-correction method. *Phys. Rev. B* **91**, 155103 (2015). doi:10.1103/PhysRevB.91.155103. 17
- [36] Thomas Scaffidi, Jesper C. Romers et Steven H. Simon. Pairing symmetry and dominant band in Sr_2RuO_4 . *Phys. Rev. B* **89**, 220510 (2014). doi:10.1103/PhysRevB.89.220510. 17, 20
- [37] Q. H. Wang, C. Platt, Y. Yang, C. Honerkamp, F. C. Zhang, W. Hanke, T. M. Rice et R. Thomale. Theory of superconductivity in a three-orbital model of Sr_2RuO_4 . *EPL (Europhysics Letters)* **104**(1), 17013 (2013). http://stacks.iop.org/0295-5075/104/i=1/a=17013. 17
- [38] Loïc Vaugier, Hong Jiang et Silke Biermann. Hubbard u and hund exchange j in transition metal oxides : Screening versus localization trends from constrained random phase approximation. *Phys. Rev. B* **86**, 165105 (2012). doi:10.1103/PhysRevB.86.165105. 20
- [39] Jia-Wei Huo, TM Rice et Fu-Chun Zhang. Spin density wave fluctuations and p-wave pairing in Sr_2RuO_4 . *Physical review letters* **110**(16), 167003 (2013). 20
- [40] Malte Behrmann, Christoph Piefke et Frank Lechermann. Multiorbital physics in fermi liquids prone to magnetic order. *Physical Review B* **86**(4), 045130 (2012). 20
- [41] Jorge I. Facio, V. Vildosola, D. J. García et Pablo S. Cornaglia. On the nature of the mott transition in multiorbital systems. *Phys. Rev. B* **95**, 085119 (2017). doi:10.1103/PhysRevB.95.085119. 22
- [42] A. Georges, L. de Medici et J. Mravlje. Strong Correlations from Hund’s Coupling. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **4**, 137–178 (2013). doi:10.1146/annurev-conmatphys-020911-125045. 22

- [43] Nadir Jeevanjee. *An introduction to tensors and group theory for physicists*. Springer, (2011). 24
- [44] Youichi Yanase, Shuhei Takamatsu et Masafumi Udagawa. Spin-orbit coupling and multiple phases in spin-triplet superconductor Sr_2RuO_4 . *Journal of the Physical Society of Japan* **83**(6), 061019 (2014). doi:10.7566/JPSJ.83.061019. 27
- [45] Christoph M. Puetter et Hae-Young Kee. Identifying spin-triplet pairing in spin-orbit coupled multi-band superconductors. *EPL (Europhysics Letters)* **98**(2), 27010 (2012). <http://stacks.iop.org/0295-5075/98/i=2/a=27010>. 27, 65
- [46] Tomás Brauner. Spontaneous symmetry breaking and nambu-goldstone bosons in quantum many-body systems. *Symmetry* **2**(2), 609–657 (2010). doi:10.3390/sym2020609. 28
- [47] T. Koma et H. Tasaki. Symmetry breaking and finite-size effects in quantum many-body systems. *Journal of Statistical Physics* **76**, 745–803 (1994). doi:10.1007/BF02188685. 29
- [48] O. Gingras, R. Nourafkan, A.-M. S. Tremblay et M. Côté. Superconducting Symmetries of Sr_2RuO_4 from First-Principles Electronic Structure. *ArXiv e-prints* (2018). arXiv:1808.02527. 30, 65, 66
- [49] Richard P Feynman, RB Leighton et M Sands. *The Feynman lectures on physics*, volume 3, chapitre The Schrödinger Equation in a Classical Context : A Seminar on Superconductivity, 551–561. (2003). 32
- [50] James F Annett. Symmetry of the order parameter for high-temperature superconductivity. *Advances in Physics* **39**(2), 83–126 (1990). 34, 37, 76
- [51] R Balian et NR Werthamer. Superconductivity with pairs in a relative p wave. *Physical review* **131**(4), 1553 (1963). 35
- [52] Anthony J. Leggett. A theoretical description of the new phases of liquid ^3He . *Rev. Mod. Phys.* **47**, 331–414 (1975). doi:10.1103/RevModPhys.47.331. 35
- [53] Manfred Sigrist et Kazuo Ueda. Phenomenological theory of unconventional superconductivity. *Reviews of Modern physics* **63**(2), 239 (1991). 35, 42
- [54] DF Agterberg, TM Rice et M Sigrist. Orbital dependent superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Physical review letters* **78**(17), 3374 (1997). 38
- [55] S. Verret. *Rôle des ondes de densité dans les modèles théoriques pour cuprates supraconducteurs*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, (2018). 42
- [56] Erik Koch. Electron correlations. Dans *Summer School on Multiscale Modeling and Simulation in Science*, (2005). 44, 70
- [57] David Sénéchal. Quantum cluster methods : Cpt and cdmft. Dans *Many-Body Physics : From Kondo to Hubbard*, Eva Pavarini, Piers Coleman et Erik Koch, number FZJ-2015-05588. Theoretische Nanoelektronik (2015). 47, 56
- [58] G. Rickayzen. *Green's functions and condensed matter*. Techniques of physics. Academic Press, (1980). <https://books.google.ca/books?id=cZnvAAAAMAAJ>. 47
- [59] M. Potthoff. Making use of self-energy functionals : The variational cluster approximation. *ArXiv e-prints* (2014). arXiv:1407.4065. 50, 52, 55
- [60] David Sénéchal, Danny Perez et Dany Plouffe. Cluster perturbation theory for hubbard models. *Physical Review B* **66**(7), 075129 (2002). 52

- [61] M. Potthoff. Static and dynamic variational principles for strongly correlated electron systems. Dans *American Institute of Physics Conference Series*, A. Avella et F. Mancini, volume 1419 de *American Institute of Physics Conference Series*, 199–258, (2011). [52](#)
- [62] D. Sénéchal. An introduction to quantum cluster methods. *ArXiv e-prints* (2008). [arXiv:0806.2690](#). [66](#)